



Étude théorique et expérimentale de décharges électriques à haute pression et faible courant en milieu non-réactif et réactif appliqué à la synthèse d'hydrocarbures

Eduardo Izquierdo

► To cite this version:

Eduardo Izquierdo. Étude théorique et expérimentale de décharges électriques à haute pression et faible courant en milieu non-réactif et réactif appliqué à la synthèse d'hydrocarbures. Autre. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1592 . pastel-00685101

HAL Id: pastel-00685101

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00685101>

Submitted on 4 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

M. Khaled HASSOUNI.....	Président
M. Jean Jacques GONZALEZ.....	Rapporteur
M. André LEFORT	Rapporteur
M. Mikhaïl BENILOV	Examineur
M. Jean Marc BAUCHIRE.....	Examineur
M. Laurent FULCHERI	Examineur
M. José GONZALEZ-AGUILAR	Examineur

Remerciements

Récemment, dans une enquête consacrée au doctorat, un professeur témoignait : « le doctorat, c'est surtout une question de résilience, de résistance, de survivance ». Je n'aurais pour ma part pas survécu à l'aventure doctorale si je n'avais pu compter en permanence sur une main tendue, prête à me relever. Les personnes qui m'ont tendu la main sont nombreuses et je voudrais m'arrêter un instant pour les remercier.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes Directeurs de Thèse, *Laurent Fulcheri* et *José Gonzalez-Aguilar*, qui ont été à la source de ma démarche doctorale. Je les remercie de m'avoir accueilli et intégré dans leur équipe de recherche et de m'avoir très vite encouragé à participer à des échanges scientifiques (congrès, voyages et collaborations) qui m'ont été bénéfiques.

Remplissant pleinement leurs rôle de promoteurs de thèse, leurs conseils scientifiques avisés m'ont, à maintes reprises, indiqué la direction à suivre. Malgré leur emploi du temps très chargé, ils n'ont pas hésité à allonger leurs horaires de travail pour améliorer un article, démontrer à nouveau une équation ou établir un plan de thèse.

Je les remercie de leur rigueur et de leur souci de clarté qui m'a aidé à aller plus loin et à remettre en question certains fondements.

Ces remises en question constantes m'ont donné suffisamment de courage et de ténacité pour mener cette thèse à bout.

Après avoir remercié les Directeurs, je suis heureux de pouvoir compter parmi les membres de mon jury M. *Jean Jacques Gonzalez* de l'Université Paul Sabatier Groupe AEPPT (France) et le Professeur *André Lefort* de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, France). Tous deux ont investi beaucoup de temps dans une lecture minutieuse de la thèse, leurs remarques ont permis de corriger des erreurs et d'apporter des précisions en vue d'améliorer la qualité de ce document.

Je souhaite également remercier le Professeur *Khaled Hassouni* de l'Université Paris 13 (France), le Professeur *Mikhail Benilov* de l'Université de Madeira (Portugal) et M. *Jean-Marc Bauchire* de la Polytech Orléans (France) qui ont accepté de faire parti de mon jury. Je

les remercie des discussions passionnantes et intensives que nous avons partagées lors de ma défense. Je les remercie enfin pour les encouragements qu'ils m'ont adressés, j'ai été ravi de faire plus amples connaissances avec eux lors de leur visite.

Je voudrais remercier les responsables du centre CEP, *Didier Mayer* et *Thierry Ranchin*, qui m'ont tout d'abord donné l'opportunité de faire partie du Centre tout en m'accueillant agréablement, et de leur aide diligente et indiscutable au moment où j'en ai eu le plus besoin.

A la grande efficacité de l'équipe administrative, *Lyliane Louault*, *Marie-Jeanne Naert*, *Christine Gschwind* et *Roseline Adde-Wald*. Je peux seulement vous dire merci de votre Aide et votre Amitié, car il n'a pas été toujours facile de gérer les tonnes de documents administratifs qui ne semblent jamais finir ...

Un grand merci à l'équipe informatique, *Patrick Gatt*, *Laurent Schiatti De Monza* et *Emmanuel Levrat*. Ils ont été toujours été là quand la machine est devenue méchante et intransigente...

Je voudrais ajouter un agréable remerciement dédiée à *Sylvie Michel*, incroyable bibliothécaire, apte à dénicher n'importe quelle référence. Trouve, *Sylvie*, en retour à ta gentillesse, un énorme Merci.

Une part importante de mon temps a été consacrée à mes travaux au laboratoire. Je souhaiterais témoigner ma gratitude particulière au super technicien *Noël Traisnel*. Son aide et collaboration technique, ainsi que ses idées toujours surgies dans la bonne humeur m'ont permis de mener à terme certaines de nos plus difficiles expérimentations.

Au cours de ces années, j'ai eu l'occasion de faire des rencontres scientifiques enrichissantes. Je ne saurais suffisamment remercier le Professeur *Christophe Coquelet*. J'ai eu beaucoup de plaisir aux échanges scientifiques que nous avons réalisés. J'apprécie encore une fois le temps qui m'a consacré lors de nos entretiens annuels et de ses vifs conseils autant académiques que professionnels. Je le remercie du temps consacré à la lecture de mes travaux et aux réunions qui ont rythmé les différentes étapes de mon doctorat.

Je ne pourrais trouver un épanouissement complet dans le travail si ma vie privée n'était pas elle-même épanouie. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui rendent ma vie belle au quotidien. Merci à mes amis pour tous ces moments agréables, merci d'être toujours là, même quand le temps est plus maussade.

Dans un doctorat, il est des moments où il est bon de rire ou de se confier. Pour ces moments là je souhaite particulièrement remercier *Silvère Virlot*, *Franck Bourry*, *Sabine Philipe* et *Gaëlle*. Pour avoir partagé mon quotidien, mes humeurs...et parfois mon désordre, je remercie vivement mon collègue qui a partagé mon bureau : *Guillaume Petitpas*.

Ma *Famille*. Vos preuves d'amour ont toujours été pour moi un soutien essentiel. Pour m'avoir encouragée à aller plus loin et pour leur amour inconditionnel, mes réussites sont aussi les leurs. Au delà des mots, Merci. Je vous aime.

Je clos ces remerciements par une note spéciale dirigé à ma Professeure de Français, ma Femme, *Séverine Quilichini* épouse *Izquierdo*. Les mots ne sont pas suffisants pour t'exprimer ma gratitude et mon amour.

À ma femme, *Séverine*
À mes parents, *Ruben* et *Rosa Maria*
À mes beaux parents, *François* et *Joëlle*
À ma sœur *Claudia*, vive le challenge
À ma nièce, *Valen*

Vivre la vie est le challenge le plus complexe...
Elle commence toujours pour le plus difficile...
Et, elle finie par un rituel de mélange des expériences...
Croire, apprendre, vivre, aimer, patience...

Table de matières

REMERCIEMENTS

ABREVIATIONS, NOTATIONS ET SYMBOLES MATHEMATIQUES

INTRODUCTION GENERALE

CONTEXTE GENERAL	1
OBJECTIFS DE LA THESE	2
DEMARCHE ET ORGANISATION DE LA THESE	2

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

1.1 INTRODUCTION	5
1.2 PLASMAS ET DECHARGES ELECTRIQUES A HAUTE PRESSION	5
1.2.1 Généralités	5
1.2.2 Plasmas thermiques et non thermiques	6
1.2.3 Régimes de décharges	7
1.2.4 Phénoménologie des décharges d'arc à haute pression	15
1.2.5 Caractérisation paramétrique d'un plasma à haute pression	19
1.3 TECHNOLOGIES PLASMA APPLIQUEES AUX HAUTES PRESSIONS	23
1.4 TECHNOLOGIES DE SYNTHESE D'HYDROCARBURES	25
1.4.1 Généralités : les carburants de synthèse	25
1.4.2 Réactions et thermodynamique	26
1.4.3 Conditions opératoires	30
1.5 INTERET ET STATUTS DES PROCEDES DE SYNTHESE CHIMIE ASSISTES PAR PLASMAS	32
1.6 CONCLUSIONS	33
REFERENCES	35

CHAPITRE 2

COMPOSITION, PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET COEFFICIENTS DE TRANSPORT

2.1 INTRODUCTION	41
2.2 COMPOSITION D'UN PLASMA A DEUX TEMPERATURES	42
2.2.1 Lois d'équilibre et conservation	42
2.2.2 Choix des espèces, mécanismes et taux de réactions	46
2.2.3 Méthode de calcul de la composition à 2T	47
2.2.4 Résultats	48
2.3 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES	60

2.3.1 Masse volumique	60
2.3.2 Enthalpie.....	61
2.3.3 Chaleur spécifique à pression constante	62
2.4 COEFFICIENTS DE TRANSPORT	66
2.4.1 Intégrales de collision	66
2.4.2 Conductivité électrique.....	66
2.4.3 Conductivité thermique	67
2.4.4 Viscosité.....	70
2.4.5 Coefficient de Diffusion	71
2.4.5. Résultats	72
2.5 TERME D'ÉCHANGE D'ÉNERGIE PAR COLLISIONS ELASTIQUES	79
2.6 CONCLUSIONS.....	81
REFERENCES	83

CHAPITRE 3

MODELISATION DES PHENOMENES AU VOISINAGE DES ELECTRODES

3.1 INTRODUCTION	87
3.2 GENERALITES.....	88
3.3 STRUCTURE DES ZONES VOISINES AUX ELECTRODES.....	88
3.3.1 Structure de la zone cathodique.....	89
3.3.2 Structure de la zone anodique	92
3.4 MODELISATION DE LA ZONE CATHODIQUE.....	93
3.4.1 Description du modèle	93
3.4.2 Résultats	99
3.5 MODELISATION DE LA ZONE ANODIQUE	110
3.5.1 Description du modèle	110
3.5.2 Méthode de calcul.....	112
3.5.3 Résultats	112
3.6 CONCLUSIONS.....	115
REFERENCES	117

CHAPITRE 4

MODELISATION DE LA COLONNE POSITIVE DE L'ARC

4.1 INTRODUCTION	119
4.2 EQUATIONS ET CONDITIONS AUX LIMITES.....	120
4.3 RESULTATS	122
4.3.1 Caractéristique de la colonne d'arc.....	122
4.3.2 Analyse de la distribution de la température.....	124

4.3.3 Analyse de la conductivité électrique	126
4.4 CONCLUSIONS.....	129
REFERENCES	131
CHAPITRE 5	
MODELISATION DE L'ECOULEMENT A L'INTERIEUR DU REACTEUR	
5.1 INTRODUCTION	133
5.2 HYPOTHESES.....	134
5.3 FORCES ELECTROMAGNETIQUES	137
5.4 EQUATIONS	139
5.5 DOMAINE D'ETUDE ET CONDITIONS AUX LIMITES	141
5.6 RESULTATS	142
5.6.1 Influence de la géométrie des électrodes.....	142
5.6.2 Influence de l'écartement inter-électrode.....	146
5.6.3 Influence de la pression.....	148
5.6.4 Influence de l'intensité de courant.....	150
5.6.5 Influence de la température à la surface des électrodes	152
5.7 CONCLUSIONS.....	155
REFERENCES	157
CHAPITRE 6	
ETUDE EXPERIMENTALE DE DECHARGES ELECTRIQUES A TRES HAUTE PRESSION ET A FAIBLE COURANT	
6.1 INTRODUCTION	159
6.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	159
6.2.1 Banc d'essai	160
6.2.2 Alimentation électrique	161
6.2.3 Réacteur.....	164
6.2.4 Métrologie, analyse et diagnostic.....	166
6.3 CARACTERISATION DE LA DECHARGE A HAUTE PRESSION ET FAIBLE COURANT.....	169
6.3.1 Milieu non-réactif.....	169
6.3.2 Milieu Réactif H_2/CO	185
6.4 CONCLUSIONS.....	191
REFERENCES	193
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	
CONCLUSION.....	195
PERSPECTIVES.....	197

Abréviations, Notations et Symboles

mathématiques

δE_i	: Abaissement du potentiel de l'espèce i	[eV]
g	: Accélération de la pesanteur	[m/s ²]
C_p	: Chaleur spécifique	[J/kg/K]
E	: Champ électrique	[V/m]
B_0	: Champ magnétique	[Tesla]
e	: Charge d'un électron	[eV]
Z_i	: Charge de l'espèce i	
U_s	: Chute de tension dans la gaine anodique	[V]
U_{caine}	: Chute de tension dans la gaine cathodique	[Volt]
U_{ps}	: Chute de tension dans la pré-gaine anodique	[V]
$U_{pré-gaine}$: Chute de tension dans la pré-gaine cathodique	[Volt]
$U_{cathode}$: Chute de tension dans la zone cathodique	[Volt]
ΔA	: Coefficient de correction de Schottky	[m ⁻³]
$D_{io\infty}$: Coefficient de diffusion ion-neutre à l'interface plasma – pré-gaine cathodique	[m ⁻³]
γ	: Coefficient d'émission secondaire des électrons	[m ⁻³]
κ_{reac}	: Conductivité thermique de réaction	[W/m/K]
κ_{tr}^e	: Conductivité thermique de translation des électrons	[W/m/K]
κ_{tr}^h	: Conductivité thermique de translation des particules lourdes	[W/m/K]
κ	: Conductivité thermique totale	[W/m/K]
k_B	: Constante de Boltzmann	[m ³ kg s ⁻¹ K ⁻¹]
K_{eq}	: Constante d'équilibre chimique	[m ⁶ /s]
R	: Constante de gaz parfaits	[J/mol/K]
h	: Constante de Planck	[m ² kg/s]
A_R	: Constante pré-exponentielle	[m ⁻³]
ΔP_{Debye}	: Correction de Debye	[Pa]
ΔP_{Viriel}	: Correction de Viriel	[Pa]

Γ	: Degré d'idéalisation du plasma	
α	: Degré d'ionisation du plasma	
n_{ArI}	: Densité d'atomes d'argon	$[\text{m}^{-3}]$
j	: Densité de courant	$[\text{Am}^{-2}]$
n_e	: Densité d'électrons	$[\text{m}^{-3}]$
$n_{e,\text{SE}}$: Densité d'électrons à l'interface gaine – pré-gaine anodique	$[\text{m}^{-3}]$
n_{es}	: Densité d'électrons à l'interface gaine – pré-gaine cathodique	$[\text{m}^{-3}]$
n_{eo}	: Densité d'électrons à l'interface plasma – pré-gaine cathodique	$[\text{m}^{-3}]$
$n_{e,\text{P}}$: Densité d'électrons venant du plasma vers l'anode	$[\text{m}^{-3}]$
J_i	: Densité de flux courant d'ions vers cathodique	$[\text{Am}^{-2}]$
J_{sse}	: Densité de flux courant par émission secondaire des électrons	$[\text{Am}^{-2}]$
J_e	: Densité de flux de courant des électrons du plasma cathodique	$[\text{Am}^{-2}]$
J_{em}	: Densité de flux d'émission des électrons de la surface cathodique	$[\text{Am}^{-2}]$
n_{is}	: Densité d'ions à l'interface gaine – pré-gaine cathodique	$[\text{m}^{-3}]$
n_{io}	: Densité d'ions à l'interface plasma – pré-gaine cathodique	$[\text{m}^{-3}]$
n_{ArII}	: Densité d'ions d'argon	$[\text{m}^{-3}]$
n_i	: Densité de particules ionisées	$[\text{m}^{-3}]$
n_o	: Densité de particules neutres	$[\text{m}^{-3}]$
D_{ij}	: Diffusion binaire entre l'espèce i et j	$[\text{m}^2/\text{s}]$
D_{io}	: Diffusion binaire entre l'espèce i et o	$[\text{m}]$
d	: Distance d'écartement inter-électrode	$[\text{m}]$
d_{rec}	: Distance de recombinaison	$[\text{m}]$
λ_u	: Distance de relaxation des électrons	$[\text{m}]$
E_i	: Energie d'excitation de l'espèce i	$[\text{eV}]$
h_{chem}	: Enthalpie chimique	$[\text{J/kg}]$
h_{excit}	: Enthalpie d'excitation	$[\text{J/kg}]$
ΔH	: Enthalpie de la réaction	$[\text{kJ/mol}]$
h_{trans}	: Enthalpie de translation	$[\text{J/kg}]$
h	: Enthalpie spécifique	$[\text{J/kg}]$
j_e	: Flux de courant d'électrons sortant de l'anodique	$[\text{Am}^{-2}]$
$j_{e,\text{back}}$: Flux de courant d'électrons vers la surface anodique	$[\text{Am}^{-2}]$
Q_{int}^A	: Fonction de partition interne de l'espèce A	
x_i	: Fraction molaire de l'espèce i	
$\Omega_{ij}^{(k,l)}$: Intégral de collision entre l'espèce i et j dans le niveau d'approximation k, l	$[\text{m}^2]$

I	: Intensité de courant de la décharge	[A]
λ_{eh}	: Libre parcours moyen de collision entre un électron et une particule lourde	[m]
$\log\Lambda$: Logarithme coulombien	
λ_D	: Longueur de Debye	[m]
m_k	: Masse de l'espèce k , si $k = e$ masse de l'électron, $k = a$ masse de l'électron ou $k = i$ masse de l'ion	[U.A]
δ	: Paramètre d'échange d'énergie par collision entre les électrons et les particules lourdes	
ϵ_0	: Permittivité du vide	[Fm ⁻¹]
P	: Pression du milieu	[Pa]
W_{elec}	: Puissance électrique	[W]
R_{arc}	: Rayon de la décharge	[m]
R_d	: Résistance de la décharge	[Ω]
Q_{lk}	: Section efficace de transfert d'énergie par collision élastique entre l'espèce k et l'espèce l	[m]
k_{rec}	: Taux de recombinaison moyen ion-neutre	[m ⁶ /s]
$\bar{\nu}_{e-h}$: Taux moyen de la fréquence de collision électrons-atomes	
$\bar{\nu}_{e-i}$: Taux moyen de la fréquence de collision électrons-ions	
$\bar{\nu}_{e-j}$: Taux moyen de la fréquence de collision électrons-ions et électrons-atomes	
T_s	: Température à la surface anodique	[K]
T_w	: Température à la surface des électrodes	[K]
T_e	: Température cinétique des électrons	[K]
T_h	: Température cinétique de particules lourdes	[K]
T_{eb}	: Température de fusion de l'anode	[K]
T	: Température d'excitation, T_e si i ou $j = e$, T_h dans le cas contraire	[K]
t_R	: Temps de rétention d'un échantillon gazeux dans une colonne rempli du CPG	[min]
V	: Tension aux bornes de la décharge	[Volts]
V_s	: Tension d'amorçage de la décharge	[Volts]

U_{claquage}	:	Tension de claquage d'une décharge d'arc	[V]
V_d	:	Tension disruptive de la décharge	[Volts]
$Q_{\text{e-h}}^{\text{élastique}}$:	Terme d'échange d'énergie par collision élastique	
S_{Joule}	:	Terme source représentant la chaleur générée dans le plasma par effet joule	
S_{rad}	:	Terme source représentant les pertes radiatives	
S_{ion}	:	Terme source représentant les pertes par ionisation	
$S_{\text{e-h}}^{\text{élastique}}$:	Terme source représentant le transfert d'énergie par collision élastique entre les électrons les particules lourdes	
ϕ	:	Travail de sortie du tungstène	[eV]
c	:	Vitesse du son	[m/s]
η	:	Viscosité	[kg/m/s]
η_i	:	Viscosité de l'espèce i dans son état pur	[kg/m/s]
V_{arc}	:	Volume de la décharge	[m ³]

Introduction générale

Contexte général

Dans le domaine des plasmas non-thermiques, le terme « haute pression » fait le plus souvent référence à des pressions comprises entre 0,01 MPa et 0,1 MPa. Pour des pressions supérieures à 1 MPa, le comportement des décharges électriques à faible courant continu reste un sujet encore très peu exploré. L'étude et la maîtrise de ce type de décharge peut cependant ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie réactionnelle, et notamment dans le domaine de la conversion des hydrocarbures.

Bien que les plasmas thermiques ont été utilisés pour la synthèse chimique dans des procédés industriels comme par exemple le procédé HUELS pour la production d'acétylène, les plasmas non-thermique (hors équilibre thermodynamique), peuvent également être utilisés en synthèse chimique : c'est le cas notamment de la production d'ozone. Dans ce type de plasma, moins énergivore, les électrons de haute énergie entrent en collision avec les molécules du milieu gazeux, pouvant conduire à des ruptures de liaisons chimiques hétérolithiques (ionisation) ou homolithiques (formation de radicaux) ou à des transitions électroniques (excitation). Ces espèces instables sont fortement réactives et peuvent permettre de favoriser voire accélérer des réactions chimiques à des températures proches de la température ambiante.

C'est dans ce contexte que se situe le travail de Doctorat présenté ici qui concerne l'étude physico-chimique de plasmas de décharges à très haute pression et faible courant pour des applications liées à la synthèse d'hydrocarbures, notamment à la conversion *gas to liquids*.

De nombreux obstacles d'origine scientifique et/ou technologique rendent difficile la mise en œuvre de plasmas non-thermiques à haute pression. Citons notamment :

- la difficulté d'amorcer et d'entretenir la décharge ;
- la difficulté de réaliser des analyses et diagnostics.

Ces difficultés expliquent très certainement le fait que, autant d'un point de vue théorique qu'expérimental, très peu d'études ont été consacrées à ce sujet.

Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse concerne l'étude théorique et expérimentale de décharges électriques de type « pointe-pointe » à très haute pression et faible courant à travers une analyse paramétrique (pression, écartement inter électrode, géométrie des électrodes, courant électrique, nature du gaz plasmagène) dans le but d'ouvrir de nouvelles perspectives d'applications dans le domaine de la conversion des hydrocarbures.

Du point de vue théorique, trois aspects complémentaires seront abordés :

- Le premier aspect porte sur la modélisation magnétohydrodynamique à l'intérieur de la chambre réactionnelle en conditions non réactives. L'objectif de ce modèle est de mieux comprendre l'influence de l'écoulement sur le comportement et la stabilité de la décharge.
- Le deuxième aspect porte sur la modélisation des phénomènes physiques au voisinage des électrodes, à savoir : zones cathodique et anodique. L'objectif de ce modèle est, d'une part, de comprendre l'influence des paramètres : pression (P), température électronique (T_e), température de particules lourdes (T_h), température à la surface des électrodes (T_w), sur les chutes de potentiel au voisinage des électrodes, et, d'autre part, de mieux comprendre, de façon théorique, les résultats expérimentaux obtenus en laboratoire.
- Enfin, la dernière contribution a pour objectif l'évaluation du caractère non-thermique de la décharge à l'intérieur de la colonne positive de l'arc.

Parallèlement, l'étude vise le développement de modèles théoriques du comportement $I-V$ de l'arc à partir de lois proposées dans la littérature (Ayrton, Nottingham, ...).

Du point de vue expérimental, ces travaux visent à :

- Etudier le comportement physique de la décharge d'arc dans un milieu non réactif (argon, azote, hydrogène) à haute pression ($P \gg 0,1$ MPa) et à faible courant ($I < 1$ A) ;
- Etudier le comportement physique-chimique de la décharge en conditions réactives ($CO-H_2$).
- Développer un dispositif de laboratoire spécifiquement élaboré pour ces applications.

Démarche et organisation de la thèse

Cette thèse s'articule en 6 chapitres :

Dans un premier chapitre « *état de l'art* », nous cherchons, d'une part, à faire le point sur l'état des connaissances sur la phénoménologie des plasmas et des décharges d'arc à haute pression et à faible courant. Pour ce faire, l'analyse des mécanismes de génération de la décharge, le comportement $I-V$ de la décharge d'arc à partir des différentes approches empiriques existant dans la littérature (Ayrton, Nottingham,...) et les paramètres définissant

le caractère d'un plasma de décharge sont étudiés sous l'influence de la pression et d'un faible courant.

Suite à un état de l'art dédié aux technologies plasma hors équilibre existantes, nous nous intéressons aux procédés industriels de conversion chimiques, notamment à la synthèse Fischer-Tropsch et du Méthanol, dans le but d'identifier les conditions opératoires propices à la synthèse *gas to liquid*.

Le deuxième chapitre « *composition, propriétés thermodynamiques et coefficients de transport* » a pour objectif l'analyse de la composition, des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport d'un plasma à très haute pression (conditions d'un gaz réel, ΔP) en fonction des écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique (T_e/T_h).

Dans ce but, deux cas sont étudiés. Le premier : cas non réactif, consiste à la résolution d'un modèle de calcul de la composition d'un plasma à deux températures par une méthode cinétique. Il permet, dans les chapitres 3 et 4, la modélisation numérique du comportement de l'arc. Le deuxième : cas réactif concerne l'étude de systèmes complexes $C/H/O$, le calcul de la composition étant résolu par une approche thermodynamique.

Dans un troisième chapitre, la modélisation des « *phénomènes au voisinage des électrodes* », à savoir la chute de potentiel dans les zones cathodique et anodique, permet de mieux comprendre, de façon théorique, les résultats expérimentaux obtenus en laboratoire. Pour cela, et en nous appuyant sur les théories et sur les approches proposées dans la littérature, nous développons un modèle de calcul de la chute de potentiel au voisinage des électrodes qui considère les écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique, ainsi que l'influence de la pression (éloignement de l'état de gaz parfait) grâce à un modèle de calcul de la composition d'un plasma à deux températures développée dans ce travail. L'étude vise l'influence des paramètres (pression, courant, écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique (T_e/T_h) et nature des électrodes) sur les chutes au voisinage des électrodes.

Le chapitre quatre qui porte sur la « *modélisation de la colonne positive de l'arc* » consiste à évaluer l'influence des écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique sur le comportement de la colonne positive d'arc (caractéristique $I-E$, distribution des températures (T_e , T_h)). Pour ce faire, un modèle numérique basé sur l'approche d'Elenbaas-Heller pour un plasma à deux températures couplée à la Loi d'Ohm est développé. Pour l'ensemble du modèle, la composition et les propriétés du plasma sont calculées à partir d'un modèle, basé sur la méthode cinétique, spécialement développé pour un plasma à deux températures et à haute pression (éloignement de l'état de gaz parfait).

Le chapitre cinq concerne la « *modélisation de l'écoulement à l'intérieur du réacteur* ». Dans cette optique, nous développons un modèle numérique dans lequel l'arc est considéré comme

un canal conducteur dont le rayon suit une loi parabolique en fonction de la distance à la cathode. Les paramètres de la fonction parabolique sont calculés à partir de la minimisation des pertes d'énergie de la décharge (ou principe du minimum de Steenbeck). Nous analysons ici la stabilité de la décharge et de la distribution de la température en fonction de nos paramètres d'étude (*pression, écartement inter-électrode, intensité de courant*) dans le cas d'un réacteur batch où le comportement du fluide est gouverné par la force de gravité et les forces électromagnétiques. La décharge d'arc est à l'ETL.

Dans un dernier chapitre concernant « *l'étude expérimentale de décharges électriques à très haute pression et à faible courant* », nous nous intéressons à l'analyse du comportement physico-chimique de décharges électriques en fonction des paramètres suivants : pression, courant, écartement inter-électrodes et nature du milieu gazeux pour les cas non-réactif et réactif. Dans cette optique, nous développons un dispositif expérimental qui nous permet de réaliser les essais expérimentaux en fonction des paramètres précédents. Avec ce dispositif, des essais sont réalisés d'abord dans les conditions non réactives Ar , N_2 , H_2 ainsi qu'avec divers mélanges Ar/N_2 , Ar/H_2 . L'étude de la décharge en conditions réactives est ensuite abordée dans un mélange CO/H_2 . Pour l'ensemble des essais, nous effectuons des tests à une pression de fonctionnement comprise entre 0,1 et 15 MPa, un courant variant entre 0,1 et 0,35 A et un écartement inter-électrode compris entre 0,5 et 1,5 mm. L'ajustement d'une formule modifiée de type Ayrton est considéré pour prendre en compte l'effet de la pression dans le cas non réactif.

Enfin, les « *conclusions générales et perspectives* » font le point sur le travail de thèse ici décrit et les travaux qui restent encore à réaliser.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Introduction

Ce chapitre cherche à faire le point sur l'état des connaissances sur la phénoménologie des plasmas et des décharges d'arc à haute pression et à faible courant. Après une brève introduction sur la définition des plasmas et des décharges électriques, nous nous intéressons essentiellement aux décharges d'arc à haute pression et à faible courant. Pour ce faire, nous analysons les mécanismes de génération de la décharge sous l'influence de la pression ainsi que le comportement $I-V$ de la décharge d'arc à partir des différentes approches empiriques existant dans la littérature (Ayrton, Nottingham,...). Nous arrêtons notre attention sur les paramètres définissant le caractère (thermique ou non thermique) d'un plasma de décharge puis nous évaluons son comportement dans des conditions de haute pression et de faible courant. Ceci nous permettra de mettre en avant l'influence de la pression sur le caractère de la décharge.

Enfin, après un état de l'art dédié aux technologies plasma hors équilibre existantes, nous arrêtons notre intérêt sur les procédés industriels de conversion chimiques, notamment sur la synthèse Fischer-Tropsch et du Méthanol.

1.2 Plasmas et décharges électriques à haute pression

1.2.1 Généralités

Un plasma est un milieu gazeux partiellement ionisé et globalement neutre. Tout gaz peut atteindre l'état de plasma si une énergie d'excitation suffisante lui est transmise. Il est obtenu en fournissant de l'énergie à la matière par adjonction d'un champ électrique ou magnétique ou sous forme de chaleur. Le plasma comprend non seulement des atomes ou des molécules neutres, mais aussi des espèces excitées, des ions et des électrons. Ce milieu, quoique naturellement peu présent dans notre environnement direct, représente 99 % de la matière dans l'Univers.

Les différents types de plasma sont souvent groupés en fonction de leur énergie, leur température et leur densité électronique. On distingue les plasmas chauds (dits aussi plasmas de fusion) des plasmas froids ou plasmas des décharges électriques. Les premiers font l'objet

du pari ambitieux des hommes de réaliser un réacteur nucléaire utilisant l'énergie de fusion entre des noyaux légers de deutérium et de tritium. La température de ces plasmas se chiffre en millions de degrés.

Les plasmas froids sont les milieux ionisés dans lesquels la température des particules ne dépasse pas quelques dizaines de milliers de degrés. Dans les plasmas froids, on distingue :

- Les plasmas thermiques, dans lesquels toutes les espèces de particules (électrons, ions, atomes, molécules) ont des températures voisines,
- Les plasmas hors équilibre dans lesquels les électrons possèdent une température beaucoup plus élevée que celle des particules lourdes. Ces derniers seront détaillés par la suite.

Enfin, le plasma peut être considéré comme un système de conversion d'énergie dans lequel l'énergie électrique est transformée en énergie thermique, lumineuse, cinétique et/ou chimique. La figure 1 indique les applications associées à ces propriétés de conversion d'énergie.

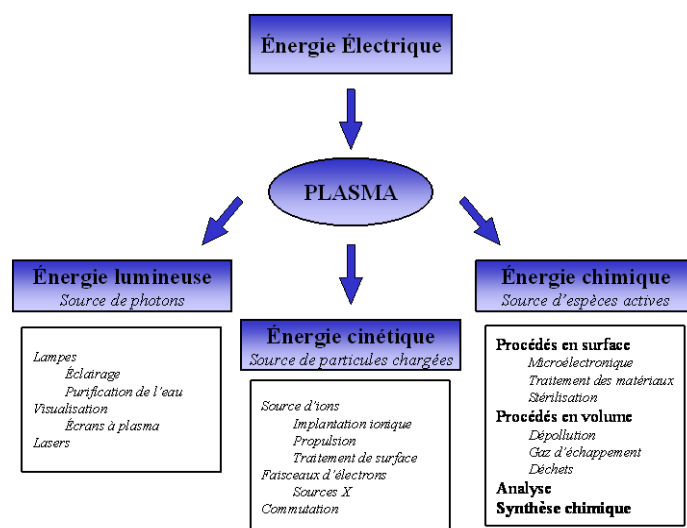


Figure 1. Diagramme montrant le plasma comme système de conversion d'énergie et les applications associées [1].

1.2.2 Plasmas thermiques et non thermiques

Les plasmas peuvent se différencier par la densité électronique n_e et la température électronique T_e (ou énergie $k_B T_e$) ou par leur état thermodynamique. On y distinguera alors les plasmas à l'équilibre thermodynamique (ou plasmas thermiques), des plasmas hors équilibre thermodynamique, selon que les températures qui les caractérisent (électronique, rotationnelle, vibrationnelle, cinétique) sont égales ou non.

Les plasmas thermiques peuvent être créés par une décharge continue (arcs). Ils peuvent également être créés par une décharge à haute fréquence, par laser, par onde de choc à une pression suffisamment élevée pour que la fréquence des collisions conduise à l'équipartition de

l'énergie entre les diverses sortes de particules qui les composent. Ils sont alors définis à partir d'une température unique.

Les plasmas hors équilibre, qui feront l'objet d'une description détaillée dans ce travail, peuvent être créés à basse pression (micro-ondes, décharges continues, arcs) ou à pression atmosphérique (décharge couronne, arcs, torches à plasma, DBD¹,...) [2].

Aux pressions plus élevées ($P \gg 1$ atm), les plasmas hors équilibre s'approchent du comportement d'un plasma thermique, et le plus souvent ils sont créés par décharges continues (le plus souvent par décharges d'arcs) ou par décharges au courant alternatif [3][4][5]. Dans les plasmas hors équilibre, les particules lourdes gardent une température voisine à la température ambiante, alors que les électrons acquièrent une énergie suffisante pour créer des collisions inélastiques d'excitation, de dissociation et d'ionisation qui rend le milieu très actif. Cette propriété a été mise à profit dans un grand nombre d'applications liées à la chimie et aux traitements de matériaux. Nous focalisons ainsi notre intérêt sur les applications des plasmas dans la chimie où l'importance de ces deux types de plasmas (thermique et hors équilibre) se mesure au nombre considérable d'applications qu'ils véhiculent et dont le poids économique va grandissant. Certains procédés « plasmas » ont déjà remplacé des techniques anciennes [9].

Désormais, l'aspect physico-chimie des plasmas hors équilibre (non-thermique) sera l'objet de notre d'étude.

1.2.3 Régimes de décharges

Les décharges peuvent être analysées en examinant la courbe caractéristique $V(I)$ qui leur est associée (figure 2). Cette figure indique deux grandes familles de décharges électriques : les décharges non-autonomes et les autonomes. A faibles valeurs de I , les décharges obtenues sont de type non-autonome. Celles-ci ne peuvent exister qu'en présence d'un moyen extérieur, souvent une source lumineuse, assurant la production d'électrons primaires (ionisation des molécules du gaz par impact électronique). En augmentant la tension, les décharges obtenues sont de type autonomes, ce qui correspond au régime de décharges dites *Townsend*. Celles-ci s'entretiennent sans aucune autre source extérieure de création d'électrons que celle émise par la tension appliquée. Le phénomène s'accompagne d'un brutal accroissement du courant dû, selon Townsend, au passage d'un régime où la multiplication des électrons est principalement gouvernée par l'ionisation par impact d'électrons sur les molécules du gaz, à un régime où la multiplication est assurée par l'augmentation de flux d'électrons extraits par bombardement ionique de la cathode.

¹ DBD : Décharge contrôlée par barrière diélectrique.

Le deuxième régime de décharge autonome observé correspond aux *décharges lumineuses*. Ces dernières sont caractérisées par des densités de courant encore relativement faibles et typiquement inférieures à 1 A/cm^2 et sous des pressions de l'ordre du torr.

Dans le cadre de notre étude sur les décharges à haute pression, notre intérêt se portera sur le troisième régime appelé le *régime d'arc*. En effet, celui-ci est caractérisé par une très faible tension de maintien (quelques dizaines de volts), de fortes densités de courants et un échauffement important de la décharge dont la température peut facilement atteindre plusieurs milliers de Kelvin. Le maintien du régime d'arc est également gouverné par des processus élémentaires à la cathode. Ces processus très complexes sont cependant différents de ceux rencontrés dans le cas des décharges de Townsend et des décharges lumineuses. On cite souvent des effets comme l'effet thermoïonique. Lorsque l'émission de courant devient très intense, la température s'élève localement, et, contrairement au cas de la décharge lumineuse (où la totalité de la cathode est émissive), l'émission s'effectue ici à partir d'une région très localisée, et souvent très mobile, appelée spot cathodique.

Observons sur la figure 2 les différents régimes décrits précédemment. Notons que le régime d'arc se situe à partir du point *G*. Celui-ci est caractérisé par le courant et la tension gouvernant de la décharge. Le régime non-thermique est caractérisé par une pente négative de la courbe caractéristique de la décharge.

Par la suite, nous observerons d'une part les mécanismes de génération d'une décharge d'arc, et d'autre part les différents types de décharges d'arc appliquées à la synthèse chimique dans le domaine de plasmas hors équilibre.

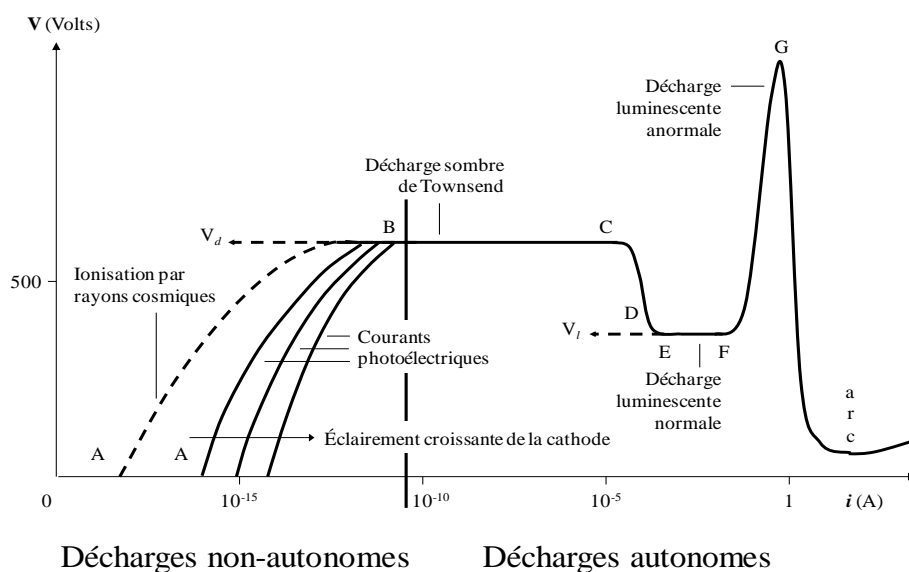


Figure 2. Caractéristique tension-courant pour différents régimes continus capacitifs [10].

1.2.3.1 Mécanismes de génération d'une décharge

Ce que l'on appelle l'avalanche électronique (cf. figure 3) est le mécanisme de base permettant de maintenir la décharge électrique. En réalité, il s'agit de phénomènes couplés de dérive et de développement d'un électron-germe dans un champ électrique [10]. Développement qui a lieu grâce à l'ionisation par impact d'électrons et à la diffusion radiale du nuage électronique en cours de formation. La croissance de l'avalanche est limitée par les réactions d'attachement ou de recombinaison dans le gaz. Les conditions de génération d'une avalanche sont donc [1] :

- l'existence d'un électron germe, il y en a toujours dû aux rayonnements cosmiques et nucléaires, à la photo émission des surfaces ou au détachement des ions négatifs.
- Un champ réduit E/n important.

Le développement d'une avalanche électronique dépend essentiellement des différents types de collisions (élastiques, inélastiques et super-élastiques) qui peuvent avoir lieu.

- Collision élastique : l'énergie cinétique est conservée

$$e_{rapide}^- + A_{lent} \rightarrow e_{moins\ rapide}^- + A_{moins\ lent} \quad (3.1)$$

- Collision inélastique : l'énergie cinétique n'est pas conservée (modification de l'énergie interne)

$$e_{rapide}^- + A \rightarrow e_{lent}^- + A^* \quad (excitation) \quad (3.2)$$

$$e_{rapide}^- + A \rightarrow e_{lent}^- + A^+ + e_{lent}^- \quad (ionisation\ directe) \quad (3.3)$$

$$A + B^* \rightarrow A^+ + B + e^- \quad (effet\ Penning) \quad (3.4)$$

$$N_2(a^1\Sigma_u^-) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_4^+ + e^- \quad (ionisation\ indirecte\ par\ des\ métastables) \quad (3.5)$$

- Collision super-élastique : l'énergie cinétique augmente

$$A_{lent}^* + B_{lent} \rightarrow A_{rapide} + B_{rapide} \quad (3.6)$$

$$A_{lent}^* + e_{lent}^- \rightarrow A_{rapide} + e_{rapide}^- \quad (3.7)$$

Notons sur la figure 3 que l'électron germe est accéléré sous l'effet du champ électrique. On observera que l'ionisation par collision inélastique de la molécule M suivant la réaction $e^- + M \rightarrow 2e^- + M^+$ n'a lieu qu'à partir du moment où la énergie cinétique acquise par effet du champ électrique est égale ou supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule M .

Les deux électrons obtenus peuvent à leur tour ioniser une autre molécule M , et ainsi de suite.

C'est à partir de là, qu'une avalanche électronique caractérisée par un coefficient d'ionisation α (1^{er} coefficient de Townsend²) peut se produire.

Dans l'hypothèse où l'énergie de l'électron n'est pas suffisante, deux possibilités peuvent se produire. L'électron peut : soit exciter la molécule M : $e^- + M \rightarrow e^- + M^*$ qui en se désexcitant, émet un photon ; soit reste attaché à la molécule M : $e^- + M \rightarrow M^-$ (caractérisé par un coefficient d'attachement η_{att}).

Les coefficients d'ionisation et d'attachement sont définis comme des fonctions du champ réduit E/n . Une avalanche entraîne une augmentation extrêmement rapide du courant.

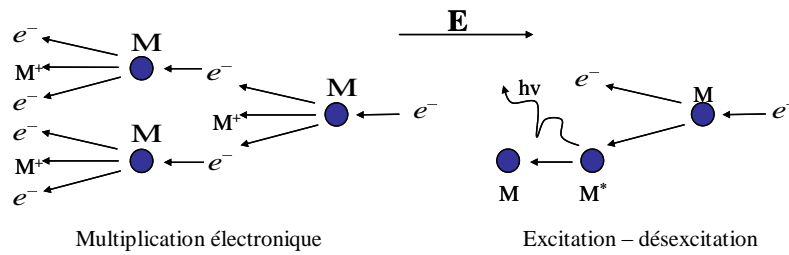


Figure 3. Avalanche électronique

Supposons que le champ électrique entre les deux électrodes est constant (figure 4), et que la pression est suffisante pour que le libre parcours moyen des électrons soit court devant la distance d'écartement inter-électrodes (d). Dans ces conditions, pour une tension V appliquée, les électrons se déplacent à une vitesse moyenne d'entraînement, v_e , qui est une fonction du rapport E/P (champ électrique/pression). Le flux d'électrons passant par le plan d'abscisse x est donc [2] :

$$\frac{J_e(x)}{e} = n_e(x) \times v_e \quad (3.8)$$

Avec :

J_e : Densité de courant électrique,

e : Charge de l'électron,

$n_e(x)$: Densité d'électrons à l'abscisse x ,

v_e : Vitesse moyenne d'entraînement.

² Nombre moyen de paires électron-ion créées par un électron, sur un centimètre de parcours dans la direction du champ.

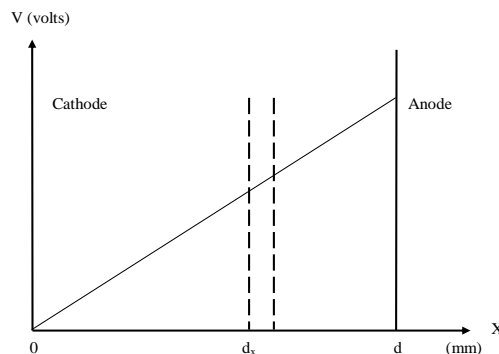


Figure 4. Répartition du potentiel entre les électrodes [2].

Si l'on augmente la densité d'énergie déposée dans le milieu, densité du plasma et d'espèces excitées, les échanges d'énergie commencent à se faire dans les deux sens et le bilan d'énergie s'équilibre. On s'approche de l'équilibre thermodynamique. En effet, en augmentant le courant dans le plasma on passe d'un plasma hors-équilibre à un plasma proche de l'équilibre, ce qui arrive naturellement, si l'on augmente le courant d'électrons émis à la cathode ou si l'on augmente la pression du milieu (augmentation du transfert d'énergie par collision).

1.2.3.2 Types de décharges

Cette section détaille brièvement les différents types de décharges susceptibles d'être utilisées dans des applications chimiques. Nous prenons notamment en considération les aspects liés à la pression, la géométrie des électrodes et aux mécanismes d'amorçage. Ces types de décharges [11] sont :

Les **décharges lumineuses** sont des décharges à faible pression ($< 10 \text{ mbar}$) souvent amorcées entre des deux électrodes plates. Elles sont caractérisées par des électrons très énergétiques. Elles peuvent être obtenues à partir d'atomes neutres ou de molécules (e.g., les tubes fluorescents). A cause de leur faible pression, ce type de décharges est difficilement envisageable pour des procédés de synthèse chimiques.

La **décharge couronne** est une décharge inhomogène qui peut avoir lieu à pression atmosphérique sur des géométries d'électrodes inhomogènes, par exemple entre une électrode pointue et une surface plate. Dans ce type de décharge, le faible rayon de courbure dans la pointe de l'électrode génère un champ électrique très fort qui favorise l'ionisation des molécules (voir figure 5).

Les **DBD** combinent le grand volume d'excitation d'une décharge lumineuse avec les caractéristiques d'une décharge couronne à haute pression. Dans la décharge DBD une couche diélectrique couvre au moins une des deux électrodes (voir figure 6). L'aire totale de l'électrode est effective pour les réactions issues de la décharge. Une fois la décharge DBD initiée, la charge accumulée dans le diélectrique forme un champ électrique qui s'oppose à la

formation de micro-décharges. La durée des pulses de courant est reliée à la pression, aux propriétés de gaz et au matériau du diélectrique.

La **décharge RF** fonctionne à hautes fréquences (plusieurs MHz) et à très faible pression pour pouvoir atteindre le régime hors équilibre. Dans le domaine de décharges micro-ondes, seuls les électrons peuvent suivre les oscillations du champ électrique.

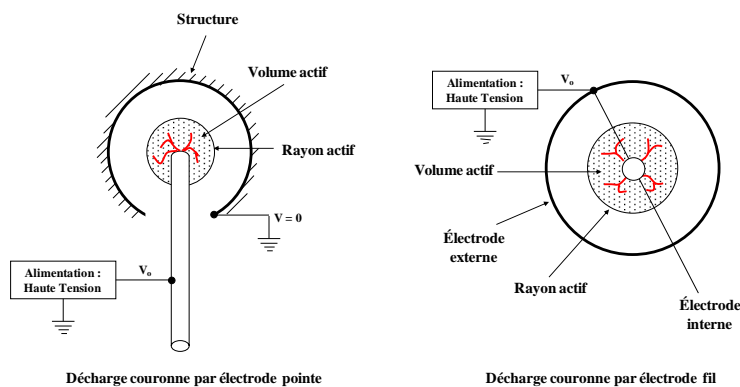


Figure 5. Types de configuration des électrodes dans la décharge couronne [12].

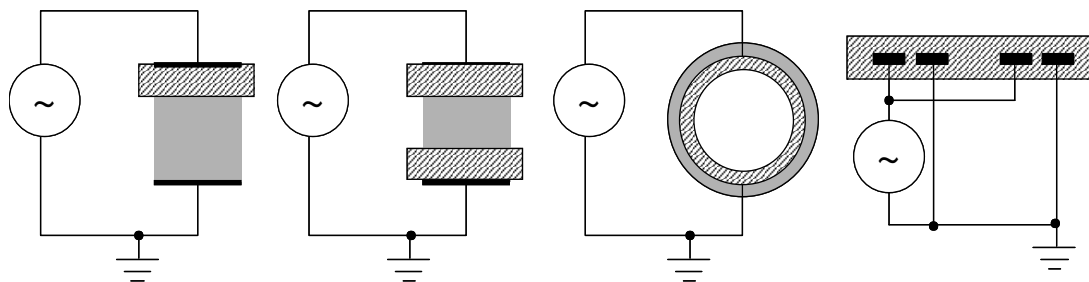


Figure 6. Configurations typiques de décharges DBD [10].

Plus récemment, les décharges d'arc glissant (ou glidarc) développées au début des années 90 [13], montrent que la combinaison entre la puissance et la sélectivité du plasma hors équilibre pouvant améliorer les performances de certains processus de synthèse chimique [11].

Le principe du dispositif consiste en un système ouvert formé par deux électrodes divergentes entre lesquelles circule un flux gazeux où a lieu la décharge (voir figure 7).

La distance d'écartement inter-électrodes à la base du système est de l'ordre du mm. Les électrodes sont connectées à une source qui permet de fournir des tensions élevées.

Une des caractéristiques des arcs glissants est sans doute la vitesse relative du glissement de l'arc et du flux de gaz. Celle-ci détermine en effet le temps de séjour du gaz dans la zone réactive à différents stades de son évolution.

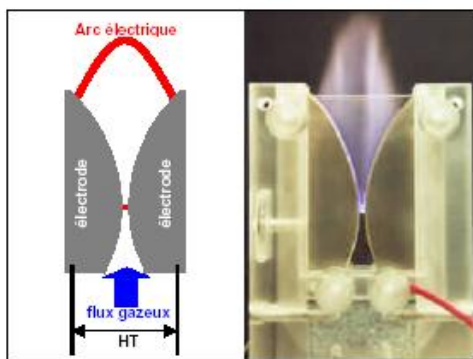


Figure 7. Configuration d'une décharge à arc glissant [13].

Les **décharges d'arc continues** de type « pointe-pointe » ou « plans parallèles ». Ce type de décharge présente l'avantage de pouvoir être généré dans des conditions de très haute pression ($P > 1 \text{ atm}$) ce qui permet l'étude de l'arc dans des applications tels que l'aérospatiale [14], dans la soudure et les découpages [15], dans les circuits disruptifs [16], dans l'étude théorique des propriétés du gaz [14] et dans l'étude des arcs de type « free burning » [17] où le comportement de l'arc n'est pas affecté par l'écoulement (convection forcée).

Ce type de décharge a été utilisé dans le développement de ce travail de thèse. Grâce à sa configuration simplifiée des électrodes, la conception du dispositif est plus rapide à mettre en œuvre, et l'étude théorique et expérimentale des caractéristiques et du comportement de la décharge s'avère moins complexe.

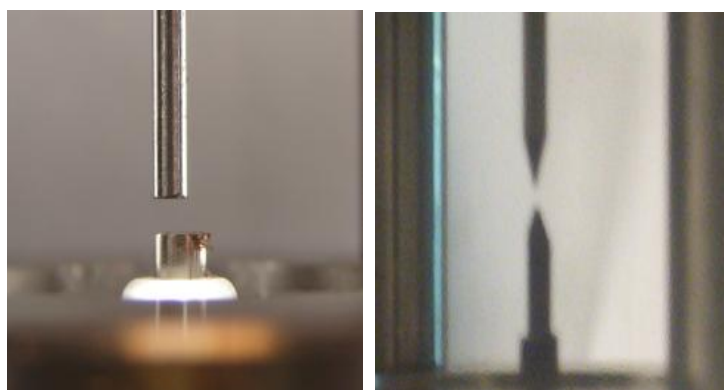


Figure 8. Configuration d'une décharge à arc libre. À gauche, une configuration pointe plane-plane, à droite une configuration pointe conique-conique.

Comme nous l'avons vu précédemment sur la figure 2, une décharge d'arc en régime continu est caractérisée par sa courbe $V = f(I)$. C'est pourquoi nous allons nous intéresser aux différentes approches empiriques existantes dans la littérature qui permettent la caractérisation $I - V$ de l'arc.

1.2.3.4 Caractéristiques I - V de la décharge d'arc

Comme nous avons vu dans la section 1.2.3, le régime d'arc en transition entre une décharge luminescente et un arc est celui qui nous intéresse. Ce régime a été étudié dans une décharge dans l'air entre deux électrodes en graphite et à pression atmosphérique par Ayrton dans les années 1902 [1] (cf. Figure 9). Cette étude de la courbe hyperbolique de pente négative I - V a permis à Ayrton d'exprimer théoriquement la zone d'un arc en déséquilibre. Grâce au travail d'Ayrton, beaucoup d'autres équations régissant la relation I - V d'un arc électrique ont déjà été proposées, telles que [18][1][2] :

$$\text{Frolich} \quad U = a + b \times L \quad (3.9)$$

$$\text{Steinmetz} \quad U = a + \frac{c(L + d)}{I} \quad (3.10)$$

$$\text{Ayrton} \quad U = a + b \times L + \frac{c + d \times L}{I} \quad (3.11)$$

$$\text{Nottingham} \quad U = a + \frac{b}{I^n} \quad (3.12)$$

Où a , b , c et d sont des constantes, L est la longueur de l'arc et I le courant. Dans ces relations, le terme " a " exprime la chute de tension caractéristique des phénomènes cathodiques et anodiques. Le terme " $d \times L$ " correspond à la chute de tension le long de la colonne positive de l'arc. Le courant " I " est situé au dénominateur ce qui explique pourquoi l'arc a une caractéristique négative. Ces équations ont toutes été définies empiriquement. La dernière relation proposée par Nottingham considère un terme " n ", dont la valeur sera définie par la relation $n = 2,62 \cdot 10^{-4} T_{eb}$. Ce terme " n " dépendra de la température absolue de fusion T_{eb} de l'anode [1].

Les deux dernières équations ont été largement étudiées dans la littérature car elles présentent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser particulièrement à l'équation développée par Ayrton. En effet, celle-ci présente l'avantage d'être conçue sous des bases statistiques permettant l'ajout d'autres paramètres intervenant dans son équation, tels que la pression " P " et l'interaction de la pression avec les autres paramètres (P - L , P - I).

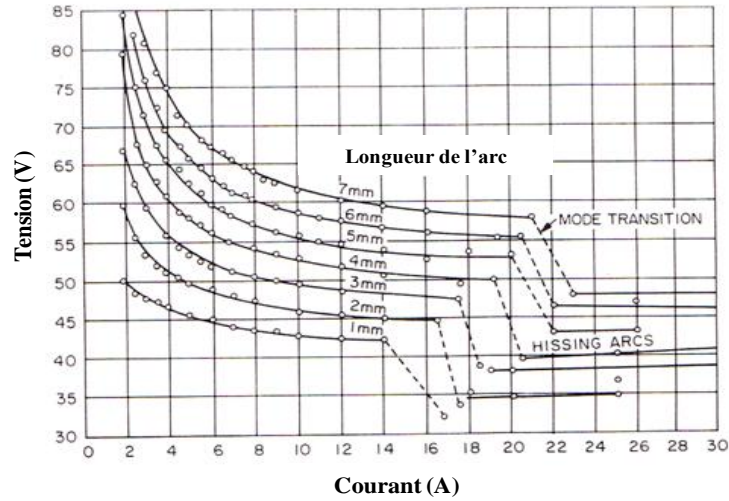


Figure 9. Caractéristique courant-tension d'un arc à 1 atm et à l'air entre deux électrodes en graphite. Valeurs expérimentales reportés par Ayrton [1].

1.2.4 Phénoménologie des décharges d'arc à haute pression

Dans le domaine des décharges d'arc (et plasmas), la pression atmosphérique est considérée comme une pression élevée pour laquelle le comportement d'une décharge électrique est très différent de celui observé pour des pressions de l'ordre du Torr. En fait, plus que la pression, c'est le produit de la pression par la distance d'écartement inter-électrode ($P \times d$) qui définit le mode de fonctionnement de la décharge. Pour des valeurs supérieures à environ 200 torr.cm, le libre parcours moyen des électrons devient très faible comparé à la distance d'écartement inter-électrode ce qui :

- rend négligeable la contribution des surfaces au développement de la décharge,
- permet une forte ionisation dans de petits volumes,
- favorise une thermalisation très rapide des électrons.

Pour obtenir des décharges d'arc hors équilibre il faut donc limiter la puissance dissipée dans le gaz et utiliser des configurations particulières. De façon générale, le plasma ne peut rester hors équilibre que si la décharge est transitoire, c'est-à-dire interrompue avant que les électrons ne soient « thermalisés ». On voit donc que le couplage entre le générateur, la configuration des électrodes, le type de décharge et le gaz jouent un rôle déterminant. A cela, nous devons ajouter la difficulté technologique liée à l'amorçage de la décharge à haute pression.

1.2.4.1 Amorçage de décharges à haute pression

Une décharge électrique peut s'amorcer dans un champ électrique à condition qu'il y ait suffisamment d'électrons libres (dits électrons primaires, ou électrons germes). Ces électrons sont créés en permanence dans le gaz par les rayons cosmiques ou par la radioactivité naturelle au nombre de 10 à 20 par cm^3 et par seconde. Cependant, pour que la décharge se

développe, la tension entre électrodes doit atteindre la tension d'amorçage V_c , que l'on ne différencie généralement pas de la tension disruptive V_d , sauf dans le cas de la décharge couronne.

Le premier coefficient de Townsend α (cf. section 1.2.3.1) dépend d'une part du nombre de collisions effectuées par l'électron sur 1 cm de son parcours – la valeur P est donc à prendre en compte – et d'autre part de l'énergie qu'il aura pu acquérir entre deux collisions sur un libre parcours moyen λ ; il dépend donc du produit $E \lambda$, c'est-à-dire de E/P dits champ électrique réduit.

Le champ E étant supposé uniforme, on a :

$$E_s = V_s / d \quad (3.13)$$

La condition d'auto-entretien relie V_s et le produit $P \times d$, et on a :

$$V_s = f(P \times d) \quad (3.14)$$

Nous constatons que la pression et l'écartement inter-électrode jouent un rôle majeur sur la condition d'auto-entretien de la décharge. Cette relation entre V_s , la pression P et l'écartement inter-électrode est donnée par la loi de Paschen. La figure 10 donne l'allure de quelques courbes de Paschen pour plusieurs gaz et pour différentes natures d'électrodes (champ uniforme, gaz non-électronégatif, pression inférieure à la pression atmosphérique).

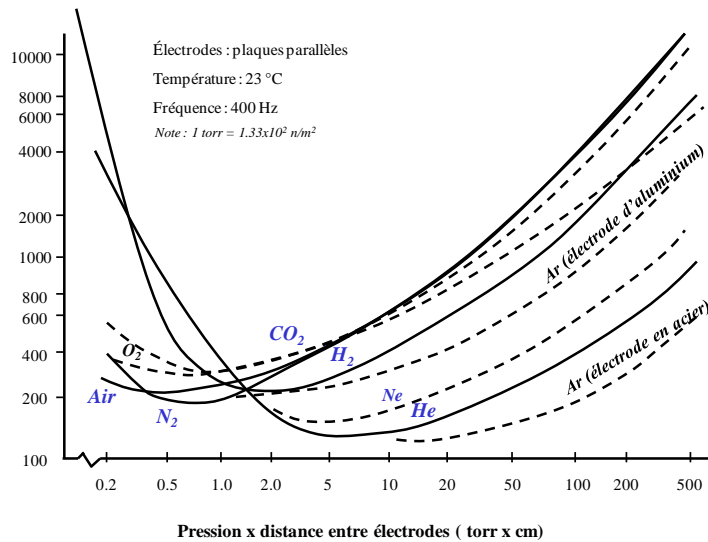


Figure 10. Courbes de Paschen pour Air, H₂, Ar, Ne, He, N₂. [19]

Rappelons que dans le domaine des plasmas de décharge, la pression atmosphérique est déjà considérée comme une pression élevée [1] pour laquelle le comportement d'une décharge électrique est très différent de celui observé pour des pressions de l'ordre du Torr, notamment sur le mécanisme d'amorçage.

A pressions supérieures à l'atmosphérique, nous pouvons donc imaginer que l'amorçage d'une décharge d'arc s'avère encore plus complexe.

Analysons les courbes Paschen aux conditions de 1 atm et 1 mm d'écartement inter-électrode. Nous observons que pour amorcer une décharge électrique dans l'argon nous aurions besoin de 700 V/mm (pour des électrodes en aluminium) et 1200 V/mm dans de l'Hydrogène. Cependant, aux pressions élevées ($\gg 1$ atm), la tension de claquage augmente. Ainsi, nous nous retrouvons avec peu, voir pas de données aux pressions supérieures à l'atmosphère. Par exemple, dans la littérature le rapport entre la tension de claquage et le produit entre la distance inter-électrode et la densité de particules (ou la pression) est supérieure à 10 ($V_s / N \times d > 10 \text{ Td}^{\frac{1}{2}}$).

Dans notre cas d'étude ($P \gg 1$ atm), le rapport $V_s / N \times d$ peut aller entre $\sim 0,01$ jusqu'à 100 Td en fonction de la pression du milieu utilisée.

Nous constatons rapidement que la loi de Paschen n'est pas toujours applicable et que nous devons extrapoler vers des valeurs plus importantes imaginant que la courbe se comporte de façon linéaire à forts produits $P \times d$. Nous appliquons donc une loi de proportionnalité.

Des études expérimentales et théoriques ont montré que la tension de claquage peut augmenter de façon linéaire avec la pression [20] (voir figure 11). Dans la littérature, Gurumurthy et Raju [21], Meek et Craggs [22], et Kuffel et Zaengl [23] ont introduit une loi semi-empirique qui permet d'extrapoler la loi de Paschen. Celle-ci s'écrit :

$$V_s = A(N \times d) + B(N \times d)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

A et B sont des constantes semi-empiriques qui dépendent de la nature du gaz. N la densité du gaz et d la distance d'écartement inter-électrode. Grâce à cette loi de proportionnalité nous pourrions estimer la tension de claquage en fonction de la pression et de la distance inter-électrode pour l'argon pur (voir figure 12).

Amorcer une décharge à 10 MPa avec un écartement de 1 mm demande une tension d'environ 25 kV dans l'argon. Plusieurs solutions peuvent être envisagées, d'une part en faisant jouer les mécanismes d'amorçage, comme par exemple, amorçage par surtension, amorçage par contact, amorçage par pont fondu et d'autre part, en faisant intervenir des gaz d'abaissement de la tension de claquage (Ar, He, Ne).

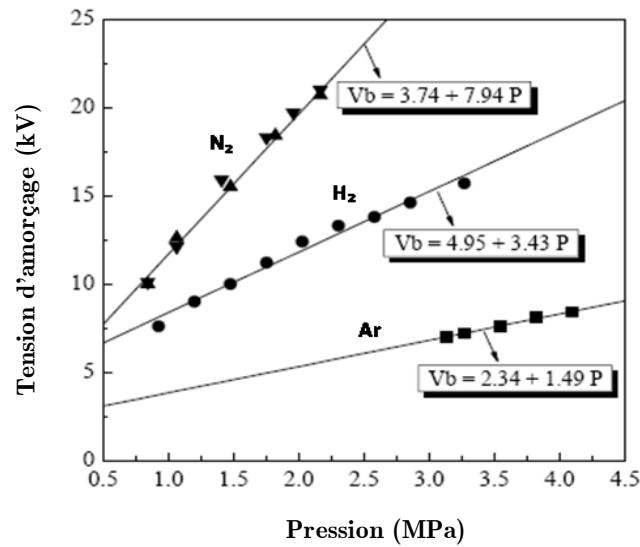


Figure 11. Valeurs théoriques et expérimentales de la tension de claquage pour différents gaz ($d = 0,5$ mm). [20]

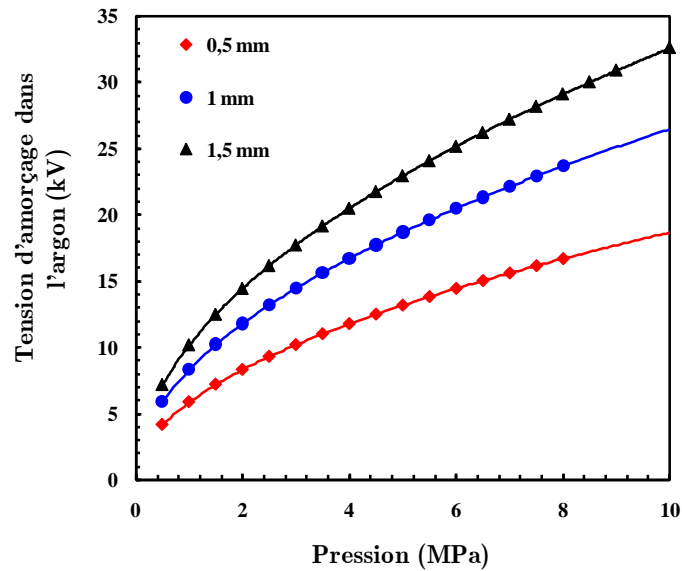


Figure 12. Loi de proportionnalité de la loi de Paschen pour l'argon $A = 24,400$; $B = 6,530$. [24]

1.2.4.2 Techniques d'amorçage

Lorsque les électrons primaires sont créés, et lorsque la tension appliquée atteint ou dépasse la tension d'amorçage, le mécanisme de multiplication (ou avalanche électronique) s'amorce et se développe. Il convient cependant de distinguer les techniques qui apparaissent [2].

La technique **d'amorçage par surtension** se classe par rapport à la tension d'amorçage : forte ou faible. Aux faibles surtensions, les électrons primaires donnent naissance à des avalanches successives³. L'émission ultraviolette, qui provoque l'émission cathodique

³ Effet photo-électrique.

d'électrons, s'accroît exponentiellement avec le développement de chaque avalanche. La surtension étant faible, le courant tend à se stabiliser. Cependant, en raison de la présence de la charge d'espace, le courant continue de croître jusqu'à la formation de l'arc.

Aux fortes surtensions, apparaît une seule impulsion qui est suivie d'un accroissement rapide du courant en raison de l'influence de la charge d'espace. Le temps d'apparition de l'arc est de l'ordre de la centaine de nanosecondes après la formation de la charge d'espace.

La technique ***d'amorçage par contact*** est établie quand on sépare deux contacts initialement parcourus par un courant, et la conduction est maintenue par une décharge électrique qui s'amorce dans l'espace inter-électrode. Dans le cas de disjoncteurs, l'arc de puissance créé au moment de l'ouverture du circuit est très destructeur et doit être éteint rapidement. Lorsque deux électrodes sont mises en contact, elles ne prennent pas appui sur la totalité des surfaces en regard. Seules les aspérités et irrégularités de la surface constituent les zones d'appui. Les lignes de courant se concentrent ainsi en un très petit nombre de contacts jusqu'à atteindre une surface unique au moment de l'ouverture. Par ailleurs, le circuit dans lequel est inséré ce contact présente toujours une certaine inductance qui va provoquer une surtension au moment de la séparation des électrodes.

La technique ***d'amorçage à pont fondu*** est mis en place à partir du moment où la séparation des contacts permet à la totalité du courant I de passer par une surface de faible dimension, qui est toujours inférieure à 1 mm^2 mais peut être de l'ordre de 10^{-6} mm^2 dans le cas de micro-contacts à faible pression d'écrasement. La résistance R à travers le contact augmente alors, l'énergie dissipée $R \times I^2$ conduit à une augmentation considérable de la température locale. Le point de fusion du métal est alors atteint et il se forme un « pont fondu » métallique entre les deux contacts. Les zones d'ancrage du pont sur les contacts sont à une température voisine de la température de fusion du métal, ainsi l'émission thermoionique est possible. L'environnement du pont est un mélange de gaz ambiant et de vapeur métallique. L'allongement du pont entraîne sa rupture, généralement dans sa partie médiane. Cette rupture prend la forme d'une explosion qui peut concerner la totalité du pont et pas uniquement sa partie médiane. Il y a donc formation d'un arc de vapeurs métalliques. Si les conditions d'alimentation et d'écartement des électrodes le permettent, cet arc peut se maintenir et entraîner une érosion des contacts.

1.2.5 Caractérisation paramétrique d'un plasma à haute pression

L'analyse des ordres de grandeurs caractéristiques d'un plasma nous permettra de définir le caractère et/ou état du plasma. Pour ce faire, nous procéderons à la description des différents paramètres puis nous les évaluerons dans le cas d'un plasma de décharge d'arc à haute pression ($P \gg 0,1 \text{ MPa}$).

1.2.5.1 Grandeurs caractéristiques

L'état ou caractère d'un plasma est caractérisé par :

- Densité de nombre de particules neutres, n_0
- Densité de nombre d'électrons, n_e
- Densité de nombre de particules chargées, n_i
- Température cinétique des électrons, T_e
- Température cinétique des particules lourdes, T_h
- Longueur de Debye, λ_D
- Distance de recombinaison, d_{rec}
- Distance de relaxation des électrons, λ_D
- Degré d'ionisation, α
- Degré d'idéalisation du plasma, I .

Les trois premières grandeurs déterminent la composition du plasma. La température électronique et des particules lourdes déterminent **l'état d'équilibre thermodynamique**. Typiquement, le plasma est considéré à l'équilibre thermodynamique quand les deux températures sont égales ($T_e = T_h$). Dans le cas contraire lorsque $T_e \neq T_h$, le plasma est hors d'équilibre thermodynamique. En effet, nous pouvons estimer le caractère hors équilibre de la décharge en considérant que toute l'énergie électrique est transférée par collision aux particules lourdes [25]. Si nous considérons que la densité électronique est beaucoup plus petite que la densité de particules neutres, la loi d'équilibre de Saha s'écrit :

$$\frac{n_e^2}{P} \approx 2 \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T_e)^{1/2} \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T_e} \right) \quad (3.16)$$

Où P est la pression totale, m_e est la masse d'un électron (en Unités Atomiques), h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et E_i est l'énergie caractérisant le processus chimique (ionisation, dissociation, etc..). Nous écrivons l'équation de bilan d'énergie :

$$\frac{IV}{L\pi R^2} = n_e [n_e \bar{Q}_{ei} + n_a \bar{Q}_{ea}] \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \frac{2m_e}{m_a} k_B (T_e - T_h) \quad (3.17)$$

Avec L et R la longueur et le rayon de l'arc, m_a la masse de l'atome (en U.A) et \bar{Q}_{ei} et \bar{Q}_{ea} les sections efficaces de transfert d'énergie par collision élastique électron-ion et électron-atome. A partir de ces équations nous pouvons avoir une estimation de la température pour laquelle nous pouvons considérer le plasma à l'état d'équilibre.

Le tableau 1 montre que pour une valeur de densité électronique de l'ordre 10^{22} m^{-3} le plasma s'approche de l'équilibre thermodynamique pour des pressions supérieures à la pression

atmosphérique. Notons également que l'augmentation de la pression diminue l'énergie des électrons. Ainsi, nous pouvons conclure que la pression favorise l'équilibre thermodynamique et que celui-ci peut-être atteint vers une température de 10000 K [26] à hautes pressions.

Tableau 1. Analyse de l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression.
L=0,5 mm, R=0,5 mm, I=200 mA et V=50 V.

Pression	T_e	T_h	n_e	n_a
0,1	9870	500	$5,57.10^{21}$	$1,44.10^{25}$
	10750	5000	$1,21.10^{22}$	$1,41.10^{24}$
	11715	10000	$2,50.10^{22}$	$6,70.10^{23}$
	15075	15000	$1,52.10^{23}$	$1,79.10^{23}$
5	7140	500	$1,05.10^{21}$	$7,25.10^{26}$
	8500	5000	$8,50.10^{21}$	$7,24.10^{25}$
	10200	10000	$5,40.10^{22}$	$3,61.10^{25}$
	15000	15000	$1,04.10^{24}$	$2,20.10^{25}$
10	6710	500	$6,45.10^{20}$	$1,50.10^{27}$
	8085	5000	$6,85.10^{21}$	$1,45.10^{26}$
	10105	10000	$6,94.10^{22}$	$7,23.10^{25}$
	15000	15000	$1,47.10^{24}$	$4,54.10^{25}$

La longueur de Debye représente la distance sur laquelle les effets des champs électriques dus à une charge, e , ne sont pas neutralisés par un ensemble de charges de signe opposé. Cette grandeur représente ainsi la limite de **neutralité électrique** du plasma. Elle définit également l'épaisseur qui existe entre la surface de la cathode et la pré-gaine, appelé la zone de charge d'espace ou gain (cf. section 3.3.1, chapitre 3). La longueur de Debye est obtenue par l'équation :

$$\frac{1}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{e^2}{k_B \epsilon_0} \left[\frac{n_e}{T_e} + \sum_{i=1}^N \frac{z_i^2 n_i}{T_i} \right]} \quad (3.18)$$

La grandeur d_{rec} est la zone adjacente à la zone de charge d'espace, dans laquelle les écarts d'équilibre d'ionisation sont importants. Elle permet de comparer le coefficient de diffusion ion-neutre (D_{io}) avec le terme de recombinaison ($k_{rec} n_e^2$). Celle-ci caractérise la distance de recombinaison de la zone d'ionisation. Elle est calculée par la formule :

$$d_{rec} = \sqrt{\frac{D_{io}}{k_{rec} n_e^2}} \quad (3.19)$$

où

D_{io} : dénote le coefficient de diffusion binaire ion-neutre

k_{rec} : représente le taux de recombinaison moyen entre les espèces

La longueur de relaxation des électrons est définie comme la zone où la quasi-neutralité et l'équilibre d'ionisation maintiennent des températures électroniques et des particules lourdes différentes.

Celle longueur est définie par l'équation :

$$\lambda_u = \frac{\lambda_{eh}}{\sqrt{\delta}} \quad (3.20)$$

où

λ_{eh} : Libre parcours moyen de collision entre un électron et une particule lourde.

δ : Paramètre qui caractérise l'échange d'énergie entre un électron et une particule lourde.

La longueur de Debye, la distance de recombinaison et la distance de relaxation des électrons caractériseront l'épaisseur de la zone cathodique et anodique, seulement si les longueurs λ_u , d_{rec} et λ_D , caractérisant les écarts de l'ETL, satisfont les inégalités $\lambda_u \ll d_{rec} \ll \lambda_D$.

Le **dégré d'ionisation** α d'un plasma ne permet pas seulement d'étudier la facilité du gaz à conduire le courant, il permet aussi de mesurer le degré d'activité des particules chargées dans le plasma. Le degré d'ionisation α s'écrit :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_a} \quad (3.21)$$

Si $\alpha \ll 1$, le plasma est «faiblement» ionisé et si $\alpha \approx 1$, il est «fortement» ionisé. Nous pourrions remarquer qu'un gaz faiblement ionisé possède des fréquences de collision électron-neutre supérieures aux fréquences de collision électron-ion ou électron-électron : $\nu_{eo} \gg \nu_{ee}, \nu_{ei}$. Pour un gaz fortement ionisé nous aurons $\nu_{eo} < \nu_{ee}, \nu_{ei}$.

La notion d'**idéalité du plasma** est décrite par le paramètre de couplage Γ . Celui-ci exprime le rapport entre les interactions coulombiennes et l'énergie cinétique moyenne liée à l'agitation thermique. Par définition, un plasma chaud à haute pression est un plasma non idéal, dans lequel, l'interaction entre les particules est suffisamment grande pour générer une densité d'énergie localement très importante. Le paramètre de couplage s'écrit :

$$\Gamma \approx \frac{\langle E_p \rangle}{\langle E_c \rangle} \approx \frac{e^2 n_e^{1/3}}{\varepsilon_0 k_B T_e} \quad (3.22)$$

E_p : Représente l'énergie potentielle moyenne liée aux interactions coulombiennes

E_c : Représente l'énergie cinétique moyenne liée à l'agitation thermique

Si :

$\Gamma \ll 1$: Libre Plasma idéal.

$\Gamma \leq 1$: Plasma faiblement non-idéal.

$\Gamma > 1$: Plasma fortement couplé.

L'analyse de grandeurs caractéristiques est indiquée sur les tableaux 2 et 3. Nous étudions le comportement des grandeurs dans un plasma d'argon en fonction de la pression et de l'écartement de l'équilibre thermodynamique représenté par le rapport T_e/T_h .

Constatons l'influence croissante de la pression et des écarts par rapport à l'équilibre sur la composition du plasma. Rappelons que la somme des longueurs caractéristiques exprime l'épaisseur de la zone cathodique (l'épaisseur de la zone anodique est d'environ 0,1 mm), celle-ci sera sensiblement plus petite à hautes pression ($\sim 0,23$ mm à 10 MPa et $\sim 0,28$ mm à 0,1 MPa) et plus grande aux rapports T_e/T_h importants ($\sim 0,23$ mm à $T_e/T_h = 1$ et $\sim 0,34$ mm à $T_e/T_h = 3$).

Tableau 2. Grandeurs caractéristiques en fonction de la température ($T_e = 10000$ K ; $P = 10$ MPa).

T_e/T_h	n_e	n_a	n_i	$\lambda_D(\mu m)$	$d_{rec}(\mu m)$	$\lambda_u(\mu m)$	α	Γ
1	$1,6 \cdot 10^{23}$	$7,2 \cdot 10^{25}$	$1,6 \cdot 10^{23}$	4,5	19	95	< 1	$<< 1$
2	$2,3 \cdot 10^{23}$	$1,4 \cdot 10^{26}$	$2,3 \cdot 10^{23}$	3,1	21	95	< 1	< 1
3	$2,8 \cdot 10^{23}$	$2,2 \cdot 10^{26}$	$2,8 \cdot 10^{23}$	2,5	31	95	< 1	< 1

Tableau 3. Grandeurs caractéristiques en fonction de la pression ($T_e/T_h = 1$; $T_e = 10000$ K).

P	n_e	n_a	n_i	$\lambda_D(\mu m)$	$d_{rec}(\mu m)$	$\lambda_u(\mu m)$	α	Γ
0,1	$1,5 \cdot 10^{22}$	$6,9 \cdot 10^{23}$	$1,5 \cdot 10^{22}$	15	70	95	< 1	$<< 1$
5	$1,1 \cdot 10^{23}$	$3,6 \cdot 10^{25}$	$1,1 \cdot 10^{23}$	5,5	20	95	< 1	$<< 1$
10	$1,6 \cdot 10^{23}$	$7,2 \cdot 10^{25}$	$1,6 \cdot 10^{23}$	4,5	19	95	< 1	$<< 1$

Nous concluons que dans des conditions voisines de $P = 10$ MPa et $T_e < 10000$ K, le plasma se trouve partialement ionisé et dans le domaine d'un plasma idéal. Notons également que le plasma s'éloigne de son idéalité avec l'augmentation du rapport T_e/T_h .

1.3 Technologies plasma appliquées aux hautes pressions

Dans le domaine de plasmas, la quasi-totalité des travaux réalisés à hautes pressions, $P \gg 0,1$ MPa, sont étudiés dans des conditions de forts courants. En effet, à cause de la complexité technologique d'amorçage, l'entretien de la décharge et la méconnaissance des

propriétés du plasma à haute pression, le domaine d'étude de faible courant et de haute pression est encore aujourd'hui peu abordé.

Nous pouvons toutefois classifier les principaux domaines d'application des plasmas de décharge en fonction de la pression et de l'intensité de courant (voir la figure 13) dans :

- l'industrie et la recherche aérospatiale [23][28][14][29], dans le but de simuler et de reproduire des environnements extrêmes tels que la rentrée dans l'atmosphère, les écoulements hypersoniques,
- l'étude du point de claquage. Pour des applications relatives à des disjoncteurs à hautes pressions (SF_6) [30][31],
- l'analyse des propriétés électriques et optiques des décharges et leurs comportements [30][31][15] ,
- l'analyse de changement de régime d'une décharge pour des applications en traitement de surface et de la chimie réactionnelle [31] les lampes à haute pression [32] et,
- les systèmes de coupage et soudage sous-marin [32],
- les lampes hautes pression (HID, UHP) [33]. Ce type de lampes se trouve dans le vidéoprojecteurs nouvelle technologie très intéressants pour leur faible cout energetique.

Les décharges continues de type DBD, les décharges à arc libre ou les torches à plasma sont le plus souvent utilisées dans ces domaines d'application. L'enjeu technologique actuel repose toutefois sur le développement des sources très performantes et très puissantes pouvant gérer les contraintes que représente une décharge d'arc à faible courant et haute pression, à savoir, essentiellement le contrôle du courant délivré à la décharge.

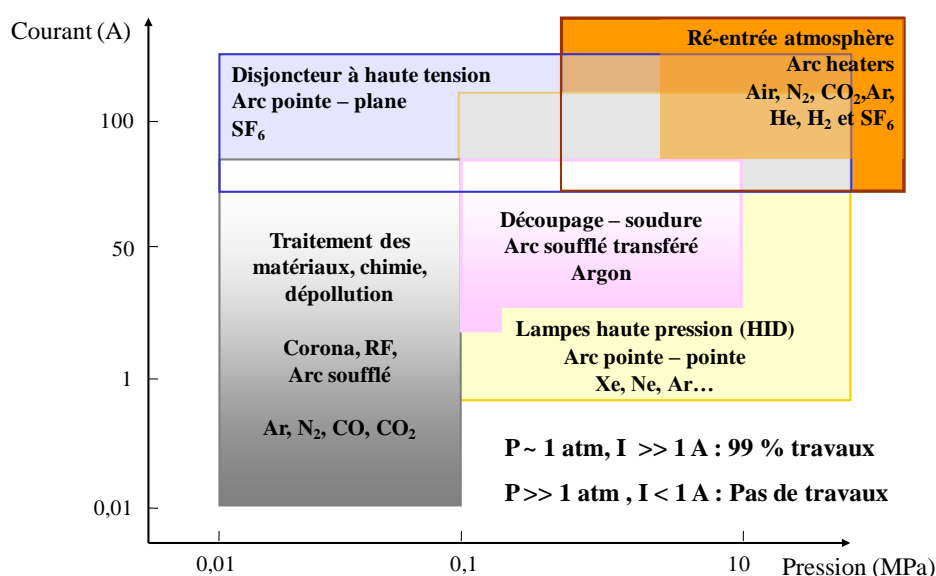


Figure 13. Représentation schématique du domaine d'utilisation des décharges dans l'industrie et la recherche.

1.4 Technologies de synthèse d'hydrocarbures

Cette section traite des procédés industriels de synthèse chimiques notamment d'hydrocarbures. Nous aborderons tout d'abord brièvement les technologies des procédés existants dans le but d'identifier les conditions opératoires favorables.

1.4.1 Généralités : les carburants de synthèse

Les carburants de synthèse d'hydrocarbures sont des carburants liquides fabriqués à partir de gaz naturel (GTL), du charbon (CTL) ou plus récemment de la biomasse (BTL) comme matière première. L'avantage de ces technologies de conversion repose sur le fait qu'elles peuvent être intégrées au réseau de consommation des carburants liquides actuel et distribuées par les filières existantes. Les carburants obtenus sont d'excellentes qualités. Ils ne contiennent ni soufre, ni aromatiques et conduisent à des réductions nettes de rejets de particules et d'hydrocarbures imbrûlés.

Cette filière représente pour le gaz naturel un débouché qui, dans l'avenir, pourrait devenir majeur. L'option du charbon (CTL) est intéressante pour les pays disposant d'importantes ressources (Chine et Inde). Des efforts de recherche restent à accomplir et le problème du CO₂ émis devra être réglé par des technologies de capture et séquestration encore à l'étude.

Les carburants liquides issus des résidus agricoles (tiges, pailles) et forestiers, la bagasse de canne à sucre, le colza, palmier à huile, entre autres (BTL), présentent un double avantage : réduction de la dépendance énergétique et réduction des émissions de CO₂.

Mais les coûts sont encore élevés car la filière est toujours au stade de recherche-développement.

La fabrication de carburants de synthèse à partir des technologies thermochimiques se déroule en trois étapes :

- la conversion de la ressource de base (gaz naturel, charbon ou biomasse) en un mélange de H₂ et CO connu comme gaz de synthèse.
- la conversion du gaz de synthèse en carburants de synthèse liquides grâce principalement à deux types de procédés : le procédé de synthèse Fischer-Tropsch et de synthèse de méthanol. Cette deuxième étape est particulièrement intéressante car elle représente un point de départ pour des applications potentielles de notre thèse.
- La troisième étape sera donc la distillation et la préparation du produit.

Bien que la conversion directe de la ressource de base en hydrocarbures de synthèse liquides a déjà été un sujet d'étude dans le monde de la recherche, sa complexité et ses faibles rendements permettent aujourd'hui d'affirmer que le procédé en trois étapes de conversion est le plus viable du point de vue technologique et économique.

1.4.2 Réactions et thermodynamique

Par la suite nous allons détailler les deux procédés qui nous intéressent particulièrement : les procédés de synthèse Fischer-Tropsch et méthanol.

1.4.2.1 Synthèse Fischer-Tropsch

La synthèse Fischer-Tropsch⁴ (FT) est définie comme l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone. Elle vise à fabriquer, à partir de gaz de synthèse, un carburant de type gazole ou kérosène constitué d'un mélange d'hydrocarbures de différentes longueurs de chaîne carbonée. La performance de la synthèse FT dépend surtout de la composition du gaz (les composants, source/produit, pression partielle), de la formulation catalytique et de la température d'opération.

Le tableau 4 liste les principales réactions qui interviennent lors de la synthèse FT. La principale réaction qui s'opère concerne les radicaux alkyles qui réagiront dès leur apparition pour former, dans un environnement catalytique à base de fer ou cobalt, des chaînes hydrocarbonées de type oléfiniques (3), paraffiniques (2) ou alcools (4) selon un processus proche de la polymérisation. Le processus de méthanation (1) s'avère largement favorisé thermodynamiquement par rapport à ceux de synthèse d'hydrocarbures supérieurs, des oléfines et des alcools. Les réactions n'ont pas lieu aux conditions d'équilibre ou proches de celles-ci. La thermodynamique des réactions a été étudiée en détail par Storch et al. [34]. Il est possible de déterminer en fonction de la température les variations de l'enthalpie de la réaction [35] et de l'énergie libre pour les paraffines, les oléfines ou les alcools [35][36].

Tableau 4 : Les réactions de la synthèse FT [35][37]. Les valeurs données de ΔH correspondent à l'iso-Pentane, à 1-Decene et à Méthanol en kJ/mol de produit.

Dénomination	Réaction	$\Delta H_r (500 K)$	$\Delta H_r (700 K)$
(1) Méthanation	$3 H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$	-213,25	-215,42
(2) Paraffines	$2 H_2 + 2 CO \rightarrow CH_4 + CO_2$	-1073,88	-1074,87
	$(2n + 1) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n+2} + n H_2O$		
(3) Oléfines	$(n + 1) H_2 + 2n CO \rightarrow C_n H_{2n+2} + n CO_2$	-1560,86	-1607,85
	$(2n) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n} + n H_2O$		
(4) Alcools	$(2n) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n} + n CO_2$	-87,62	-95,29
	$(2n) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n+1} OH + (n - 1) H_2O$		
Water gas shift	$(n + 1) H_2 + (2n - 1) CO \rightarrow C_n H_{2n+1} OH + (n - 1) CO_2$	-39,70	
	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$		

⁴ Du nom des deux chimistes allemands Hans Fischer et Franz Tropsch qui ont découvert et étudié cette réaction durant les années 1920.

Les graphiques suivants indiquent les variations de l'enthalpie de la réaction et les variations de l'énergie libre pour les paraffines, les oléfines et les alcools. On constate que la formation de méthane et la distribution de CO (en CO_2 et C) sont largement favorisées d'un point de vue thermodynamique par rapport à la formation des hydrocarbures supérieurs, des oléfines et des alcools dans l'ordre suivant : alcanes > alcènes > alcools. Pour les alcènes, l'éthylène est le moins favorisé en-dessous de 705 K.

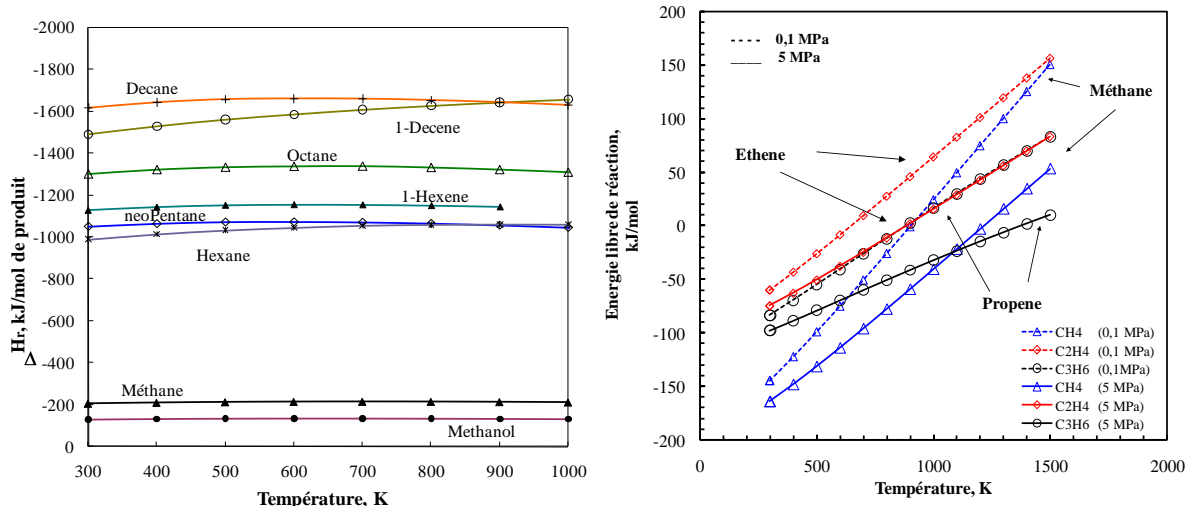


Figure 14. Variation de l'enthalpie de la réaction (à gauche) et l'énergie libre (à droite) en fonction de la température. [35][36]

Il est ainsi démontré que l'obtention du contrôle cinétique pour les produits en C_1 n'est pas le problème majeur, ce qui n'est pas le cas pour les produits autres qu'en C_1 et généralement la distribution des produits FT (nombre de carbone) est extrêmement large. De nombreux modèles mathématiques ont été proposés pour expliquer cette large distribution de produits [37][38] et le modèle le plus simple donne lieu à la distribution d'Anderson-Schulz-Flory [39][40]. La formation des hydrocarbures peut être modélisée par une polymérisation à la surface du catalyseur, le monomère CH_x étant produit *in situ* à partir de CO et de H_2 . La formation de l'entité monomérique (CH_x , probablement $x=2$) résulte de plusieurs réactions élémentaires se déroulant en surface : chimisorption de CO et de H_2 , rupture de la liaison C-O, transfert d'hydrogène vers l'atome de carbone pour former les espèces CH_x et vers l'oxygène chimisorbé pour donner H_2O . La combinaison de deux entités CH_x initie la croissance de chaîne.

D'après la littérature [36][37], trois principaux mécanismes ressortent pour la synthèse FT ressortent (cf. figure 15) :

Le mécanisme de carbene : la croissance de la chaîne est obtenue après dissociation partielle de CO chimisorbé sur un site métallique en carbone de surface et oxygène de surface, suivi d'une hydrogénation partielle et d'une polymérisation des espèces carboniques formées. Les hydrocarbures saturés sont obtenus par hydrogénation totale des espèces CH_x , les oléfines par

une élimination d'hydrogène des espèces hydrocarbures adsorbées. Ce mécanisme est à l'origine de la synthèse d'hydrocarbures linéaires.

Le mécanisme hydroxy-carbene : la croissance de la chaîne se produite grâce à une réaction de condensation de deux molécules CH-OH avec la libération d'une molécule d'eau. Le monomère est l'hydrocarbure dont la formation se fait par hydrogénation partielle du CO absorbé. Ce mécanisme permet d'expliquer la formation des alcools, des aldéhydes et des hydrocarbures.

Le mécanisme d'insertion de CO : l'insertion d'une molécule de CO non dissociée dans une liaison *metal*-CH_x forme une espèce acétyle qui, après hydrogénation, conduit à l'éthanol sans rupture de la liaison C-C. Si cette liaison est rompue, l'éthane ou l'acétylène seront formés après hydrogénation totale. L'insertion de CO dans une espèce R-CH_x -*métal* explique la formation de l'ensemble des alcools linéaires supérieurs.

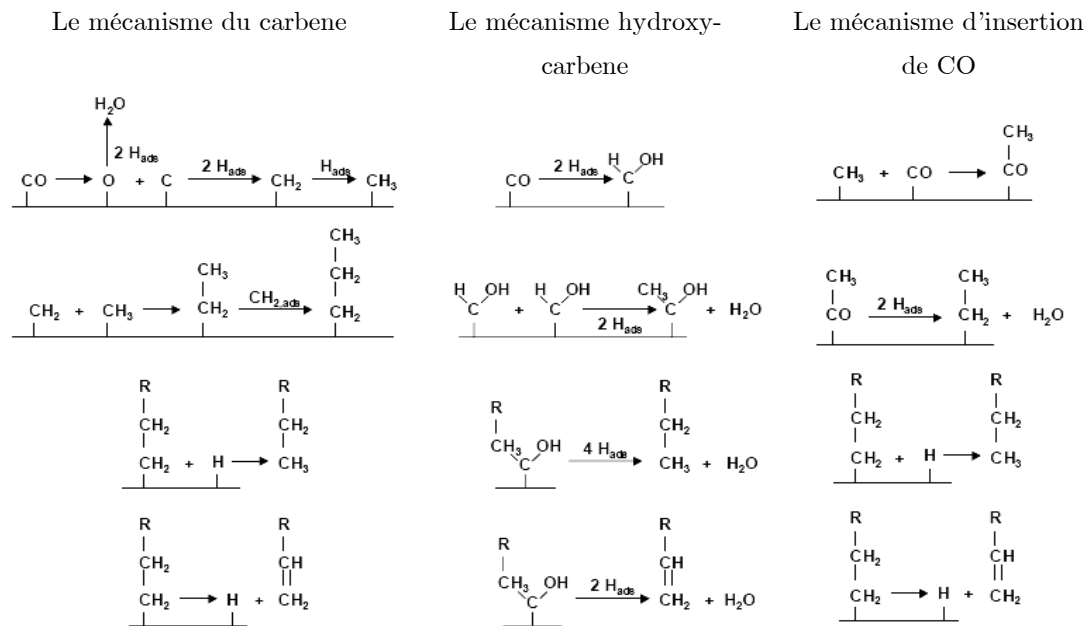
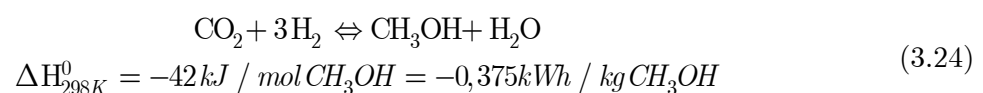
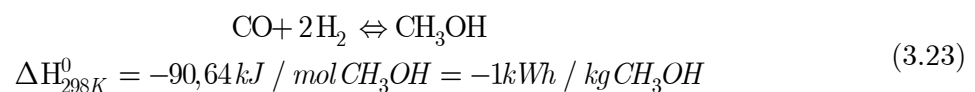


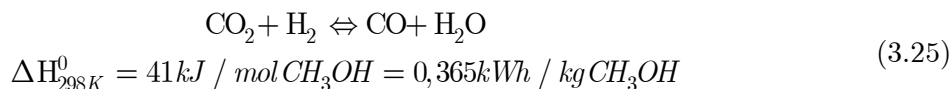
Figure 15. Les mécanismes réactionnels de la synthèse FT [36].

1.4.2.2 Synthèse du Méthanol

Il est aujourd'hui essentiellement produit à partir du gaz naturel. Il est formé à partir des réactions d'hydrogénation d'oxydes de carbone [41][42][43] :



Les deux équations sont exothermiques et endentropiques. La seconde réaction peut être considérée comme la résultante de la transformation de la première équation et de la réaction inverse à la vapeur de l'oxyde de carbone :



Le méthanol⁵ est un intermédiaire pétrochimique de base qui intervient [43][44][45] :

- En pétrochimie, pour la production de formaldéhyde, d'acide acétique, d'oléfines par synthèse directe (procédé Mobil « MTG », procédé IFP), ainsi que comme solvant dans de nombreux procédés industriels.
- Dans le domaine de l'énergie, en tant que carburant (pur ou comme additif) ; soit incorporé indirectement sous forme d'éthers (tert-amylméthyléther ou TAME, Methyl tert-butyl éther ou MTBE) obtenus eux-mêmes par éthérification d'oléfines par le méthanol.

Bien que la synthèse du méthanol soit favorisée par la thermodynamique⁶, la sélectivité du produit dépende de l'activité du catalyseur. En effet, la désactivation du catalyseur défavorise le rendement de la réaction provoquant des réactions secondaires non-désirables. L'utilisation des catalyseurs plus sélectifs et actifs, permettant un meilleur rendement de conversion, est limitée par les variations de température et par les impuretés produites par les réactions secondaires. Le contrôle de la température au moment de la réaction est donc primordial.

A cet égard, nous analysons l'influence de la température et de la pression sur la thermodynamique de la réaction de synthèse du méthanol. L'influence de la pression est introduite à partir de l'équation de Berthelot comme équation d'état du méthanol⁷ [44]. Ceci nous permet d'accéder à l'évolution de la chaleur de la réaction en fonction de la pression. Constatons, sur la figure 16, que la réaction est caractérisée par une importante production de chaleur [44]. L'enthalpie de la réaction augmente en fonction de la température. Nous constatons également que la chaleur de la réaction, à $P \sim 5 \text{ MPa}$, varie peu avec la température. Ceci est favorable pour le contrôle de l'activité du catalyseur et par la même de la réaction.

⁵ Environ 90 % du méthanol produit dans le monde est préparé à partir de gaz (gaz naturel, gaz associé, gaz de raffinerie) de naphta ou de charbon.

⁶ Cas contraire à la synthèse FT.

⁷ L'équation des gaz réels en liaison avec l'équation de Berthelot : $PV = RT \left[1 + \frac{9}{128} \frac{PT_c}{P_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right]$

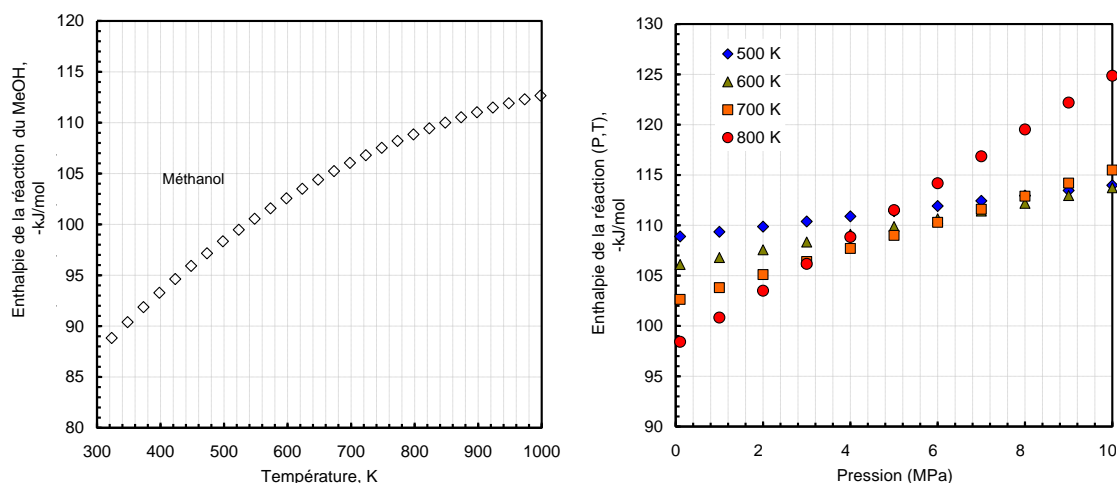


Figure 16. Evolution de l'enthalpie de la réaction du méthanol en fonction de la température (à gauche) et de la pression (à droite).

Nous concluons ainsi que l'augmentation de la pression (jusqu'à une pression autour de ~5MPa) permet de contrôler la chaleur dégagée par la réaction. Dans ces conditions, l'activité et la sélectivité des catalyseurs est considérée optimale. Ce qui favorise le rendement de la réaction mais qui limite le domaine opératoire parfois très coûteux.

Par la suite, nous allons donc nous intéresser aux conditions opératoires optimales dans le cas de la synthèse du méthanol.

1.4.3 Conditions opératoires

Les principaux paramètres expérimentaux à prendre en compte pour agir sur la conversion et la sélectivité sont :

- la température,
- la pression,
- le rapport H_2/CO ,
- le temps de contact entre les réactifs et le catalyseur.

Le tableau ci-dessous résume l'influence des paramètres réactionnels sur la sélectivité des catalyseurs composés de cobalt. La croissance de chaîne hydrocarbure est favorisée par les basses températures (473 - 493 K). L'augmentation de pression, sans modifier la température, conduit à la fois à des conversions plus élevées et à des hydrocarbures lourds. La gamme de pression va s'échelonner entre 0,5 et 4 MPa. Les températures plus élevées vont favoriser les chaînes courtes ($T = 553 - 593$ K pour les oléfines légères) et les alcools si elles sont conjuguées avec une pression élevée (553 - 573 K, 4 - 8 MPa).

Le rapport H_2/CO privilégié est généralement voisin de deux. Une augmentation de ce rapport diminuera la probabilité de croissance de la chaîne et augmentera le rapport alcane/alcène.

Un changement en cours de réaction, par modification de l'état stationnaire de la phase active, peut conduire à une méthanation du CO plus ou moins brutale.

Tableau 5. Control de la sélectivité dans la synthèse FT : par les conditions opératoires et par les catalyseurs [37].

Paramètres	Croissance de chaîne	Taux de ramification	Sélectivité en méthane	Sélectivité en oléfines	Sélectivité en alcools	Déposition en carbone
↗ Température	↘	/	↗	/	↘	↗
↗ Pression	↗	/	↘	/	↗	/
↗ H_2 / CO	↘	↗	↗	↘	↘	↘
↗ Temps séjours	/	/	↘	↗	↗	↗

En ce qui concerne la synthèse du méthanol, les conditions opératoires de cette réaction sont aujourd'hui nettement moins sévères qu'elles ne l'étaient dans le passé. En effet, partant d'une pression de l'ordre de 25 à 35 MPa et de températures allant jusqu'à 625 K, les températures pratiquées aujourd'hui sont de 455 à 545 K et les pressions de l'ordre de 7,5 à 10 MPa en moyenne.

Ceci a évidemment permis une réduction substantielle du coût de production depuis la première synthèse commerciale de cet alcool en 1923 par BASF.

Ces différentes réactions permettent l'existence d'un optimum pour le rapport molaire des différents gaz présents dans le gaz de synthèse, défini comme suit :

$$\frac{nH_2 - nCO_2}{nCO + nCO_2}$$

Pour la production de méthanol, le rapport stœchiométrique idéal est de 2.

1.5 Intérêt et statuts des procédés de synthèse chimie assistés par plasmas

L'intérêt potentiel des plasmas hors équilibre dans la chimie réactionnelle est aujourd'hui réel. En effet, les électrons de haute énergie entrent en collision avec les molécules du milieu gazeux conduisant à des ruptures de liaisons chimiques hétérolithiques (ionisation) ou homolithiques (formation de radicaux) ou à des transitions électroniques (excitation). Ces espèces instables sont fortement réactives et peuvent permettre d'accélérer des réactions chimiques à des températures proches de la température ambiante, favorisant la durée de vie des réacteurs et permettant, possiblement, la stabilisation de molécules hydrocarbonées plus lourdes (C_nH_n , C_nH_{n+2}). L'énergie de dissociation entre les liaisons chimiques (en anglais BDE) de particules CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , est montrée ci-après (cf. tableau 6).

Tableau 6. Energie de dissociation des espèces CO , CO_2 , CH , CH_4 , H_2 .

Liaisons chimiques	BDE (eV)
C - O	11.23
C - H	5.91
H - H	4.52
O - CO	5.51
H - CH ₃	4.54

La dissociation de l'atome CO permet de créer radicaux de type alkyles (CH_2) ou méthyle (CH_3) et de l'eau. Ce qui peut favoriser l'initialisation et l'augmentation de la chaîne carbonée par des mécanismes de type polymérisation. Ces avantages ont été déjà démontrés par des procédés à l'échelle pilote et des procédés industriels comme par exemple le procédé HUELS [6] pour la production d'acétylène ou encore le procédé de production de l'ozone [48]. D'autres procédés, encore à l'échelle du laboratoire, ont prouvé que les paramètres qui affectent la distribution de produits sont principalement : le type de réacteur [49], le débit de gaz [50][51][52], la pression du gaz [50], la densité spécifique d'énergie [50][52], la température de la réaction [50], l'efficacité énergétique [53] et l'addition de catalyseurs [54][55]. Toutefois, plusieurs inconvénients restent à évaluer : le comportement de la décharge dans des milieux fortement réactifs, dans des milieux à hautes pressions, etc.

Plus récemment, l'utilisation des plasmas hors équilibre comme un moyen catalytique, grâce à ses caractéristiques chimiques, thermodynamique et faibles coûts énergétiques, a augmentée dans des procédés de conversion chimique, par exemple, la production de l'éthylène [60][61], l'acétylène [62], le syngas [63] et le méthanol [65][66][67][68]. Dans ces travaux, les auteurs ont observé que les caractéristiques catalytiques des plasmas hors équilibre sur les réactions chimiques varient sensiblement de la catalyse hétérogène conventionnelle [56][57][58]. Cependant, l'évaluation de la conversion en produits plus valorisants, tels que les hydrocarbures liquides : $C_7 - C_{15}$ [64][72], n'ont malheureusement pas abouti, jusqu'à présent à des résultats majeurs.

1.6 Conclusions

Ce chapitre a cherché à faire le point sur l'état des connaissances sur la phénoménologie des plasmas et des décharges d'arc continue à haute pression et à faible courant.

Dans une première étape de ce chapitre nous avons étudié d'abord, les différents mécanismes de génération de la décharge sous l'influence de la pression, puis les différentes approches empiriques existant dans la littérature (Ayrton, Nottingham,...) qui peuvent expliquer le comportement $I-V$ de la décharge d'arc continue et enfin, l'analyse des paramètres définissant le caractère d'un plasma de décharge dans des conditions de haute pression et de faible courant.

De cette façon, nous avons, d'une part, mis en avant les limites technologiques qui présentent une décharge d'arc continue à haute pression et à faible courant, notamment sur la complexité d'amorçage et l'entretien de la décharge, et d'autre part, analysé les paramètres caractéristiques de la décharge qui nous ont permis d'avoir une idée de l'influence de la pression sur l'état d'équilibre du plasma. En effet, nous avons observé que la pression rapproche le plasma vers l'ETL.

Nous pouvons dire ainsi que le développement des modèles plus précis capables d'expliquer le comportement de l'arc dans nos conditions d'étude est nécessaire et justifié.

Nous avons ensuite constaté que les technologies plasmas appliquées aux hautes pressions sont limitées soit par le courant, soit par le type (ou configuration) de la décharge. En effet, pour la quasi totalité des travaux réalisés à haute pression, la valeur de courant est très supérieure de 1 A. Cela signifie que le domaine de décharge qui nous intéresse (haute pression et faible courant) est encore aujourd'hui très peu abordé. Ainsi nous pouvons ratifier et justifier l'intérêt scientifique porté sur ce travail de recherche.

Nous avons réalisé par la suite l'état de l'art dédié aux procédés industriels de conversion chimique, notamment sur la synthèse Fischer-Tropsch et du Méthanol. Cette étude nous a apportée la connaissance des conditions opératoires qui sont aujourd'hui utilisées dans l'industrie : une plage de pression entre 2 – 10 MPa, une température optimale de 550 K, une balance stoechiométrique typique de $H_2/CO = 2$. Nous pouvons ainsi définir les conditions opératoires dans lesquelles notre dispositif de laboratoire doit être capable de travailler.

Enfin, nous nous sommes particulièrement intéressés à mettre en avant l'intérêt de décharges électriques dans la chimie ainsi que leur statut R&D. La principale avantage que nous avons constatée dans la chimie de plasma repose sur le fait que les électrons de haute énergie entrent en collision avec les molécules du milieu gazeux conduisant à des ruptures de liaisons

chimiques « hétérolithiques » (ionisation) ou « homolithiques » (formation de radicaux) ou à des transitions électroniques (excitation). Ces espèces instables sont fortement réactives et peuvent permettre d'accélérer des réactions chimiques à des températures proches de la température ambiante, favorisant la durée de vie des réacteurs et permettant, possiblement, la stabilisation de molécules hydrocarbonées plus lourdes (C_nH_n , C_nH_{n+2}). En effet, la dissociation de l'atome CO permet de créer radicaux de type alkyles (CH_2) ou méthyle (CH_3) et de l'eau favorisant l'initialisation et l'augmentation de la chaîne carbonée par des mécanismes de type polymérisation (typique de la synthèse FT).

Les avantages de l'utilisation de décharges électriques dans la chimie sont réels. En effet, celles-ci ont déjà été démontrées par des procédés à l'échelle pilote et des procédés industriels. Nous pouvons citer par exemple le procédé HUELS [6] pour la production d'acétylène ou encore le procédé de production de l'ozone [48]. Toutefois, il existe encore plusieurs inconvénients dans les procédés chimiques par plasma qui sont nécessaires à évaluer, comme par exemple le comportement de la décharge dans des milieux fortement réactifs ou encore dans des milieux à hautes pressions, ainsi que la connaissance de l'influence des paramètres majeurs tels que la configuration des électrodes, la pression, le courant... Ce dans cette optique scientifique que s'inscrivent les travaux menés dans cette étude.

Références

- [1] Roth J. R., "Industrial plasma engineering", vol. 1 : principes, pp. 281, 1995.
- [2] Vacquie S., "L'arc électrique", édition Eyrolles, ISBN 2-212-05822-5, 2000.
- [3] Turchi P. J., Rutberg P. G., Kulishevich A., Hohman K. W., Kamhawi H., Mikellides I. G., Mikellides P. G., Schmahl C. S., Tegmeyer R. J. et Gibson J. P., "Development of a high power, high pressure plasma flow facility", Journal American Institute of Aeronautics and Astronautics, Joint Propulsion Conference and Exhibit, 30th, Indianapolis, IN, June 27-29, 1994.
- [4] Montgomery P. A., Smith D. M., Sheeley J. M. et Felderman E. J., "The quest for higher total pressures: justification and current development efforts for a higher pressure arc-heater facility", Journal American Institute of Aeronautics and Astronautics, USAF developmental test and evaluation summit, Woodland Hills, California, 16-18 Nov. 2004.
- [5] Horn D. D., Felderman E. J. et MacDermott W. N., "Impacts of external magnetic fields applied to high-pressure electric arc heaters", Journal of propulsion and power, vol. 12, No. 6, pp. 1093-1101, 1996.
- [6] Fauchais P., Bourdin E., "La chimie des plasmas et ses débouchés à court terme sur des synthèses inorganiques à caractère industriel", Journal de physique, Colloque C3, supplément au n°8, Tome 38, pp. C3-111, 1997.
- [7] Bromberg L., Cohn D-R., Rabinovich A., et Alexeev N., "Hydrogen manufacturing using low current, non-thermal plasma boosted fuel converters", PSCF/RR-01-1, 2001.
- [8] Petitpas G., Rollier J-D., Darmon A., Gonzalez-Aguilar J., Metkmeijer R., et Fulcheri L., "A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies", International Journal of Hydrogen Energy, 32, p. 2848-2867, 2007.
- [9] Fulcheri L., Schwob Y., et Flamant G., "Comparison between new carbon nanostructures produced by plasma with industrial carbon black grades". Journal of Physics III, vol. 7, p. 491-503, 1997.
- [10] Hassouni K., Massines F., et Pouvesle J-M., "Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques", publications de l'Université de Saint-Etienne, 2004.
- [11] Liu C. J., Xu G. H., et Wang T., "Non-thermal plasma approaches in CO₂ utilization", Fuel processing technology, vol. 21, p. 119 – 134, 1999.
- [12] Ekchian, J., Nowak, V., et Rush, J., "A Compact Corona Discharge Device (CCD) for Non –Thermal Plasma Generation in Gasoline or Diesel Engine Exhaust", Litex, Inc., U.S. Department of Energy, 2000.
- [13] Czernichowski A., "Applications of Gliding Arcs and Discharges to Plasma-Chemistry", Chimie des Hautes Températures (Plasma), 8-9.06, 1995.

-
- [14] Schmidt H. P., et Speckhofer G., “Experimental and Theoretical investigation of High-Pressure arcs – Part I: The cylindrical arc column (two-dimensional modeling)”, IEEE transactions on plasma science, vol. 24, No. 4, 1996.
 - [15] Terashima K., Howald L., Harfke H., et Guntherodt H-J., “Development of a mesoscale/nanoscale plasma generator”, thin solid films, vol. 281 – 282, p. 634 – 636, 1996.
 - [16] Kaddani A., “Modélisation 2D et 3D des Arcs électriques dans l’Argon à la Pression Atmosphérique avec la prise en compte du Couplage thermique et Electrique Arc-Electrodes et de l’Influence des Vapeurs métalliques”, thèse de doctorat, Paris 6, 1995.
 - [17] Lowke J.J., “Simple theory of free-burning arcs”, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 12, 1979.
 - [18] Ranaivosoloarimanana A., “Caracterisation électrique et énergétique des arcs glissants. Quelques applications en plasma-chimie de composites azotes, carbonés et soufrés”, these à l’Université d’Orleans, 1997.
 - [19] Belnap C., “High Voltage Packaging Design for Electric Flight Control Surface Actuator Components”, Northland Scientific, Inc., North Olmsted, Ohio, NASA/CR—2001-211065, 2001.
 - [20] Argyle M., Ackerman J., Muknahallipatna S., Hamann J., Legowski S., Zhao G., Zhang J-J., et John, S., “Novel Composite Hydrogen-Permeable Membranes for Non-Thermal Plasma Reactor for the Decomposition of Hydrogen Sulfide”, Annual report, DE-FC26-03NT41963, 2005.
 - [21] Raju G. R., et Gurumurthy G. R., “Electrical breakdown of gases between coaxial cylindrical electrodes in crossed electric and magnetic fields”, IEEE Trans. Electr. Insul, Vol EI-12 No 5, 1977.
 - [22] Meek J. M., et Craggs J. D., “Electrical breakdown of gases”, Oxford (Clarendon Press), Pp. vii, 507; 320 Figs., 82 tables. 60s, 1953.
 - [23] Kuffel E., Zaengl W.S., et Kuffel J., “High voltage engineering fundamentals”, ISBN: 978-0-7506-3634-6, 2000.
 - [24] Chan A.K., “Ignition Assist System for Direct-Injected, Diesel Cycle, Medium-Duty Alternative Fuel Engine”, final report phase I, National Renewable Energy Laboratory, 2000.
 - [25] Filkenburg W., et Maecker H., “Handbuch der Physik”, Springer Verlag, Berlin, Vol; 22, 1956.
 - [26] Izquierdo E., Gonzalez-Aguilar J., et Fulcheri L., “Electrical characterisation of very high pressure Ar/H₂ low current arc discharge”, Journal of High Temperature and Material Processes, 2007.
 - [27] Painter J. H., “High pressure arc electrode heat transfer study”, Journal American Institute of Aeronautics and Astronautics, vol. 13, No. 12, p. 1555 – 1556, 1975.

-
- [28] Painter J. H., "High pressure arc heater test stream enlargement using shrouded flow", Journal American Institute of Aeronautics and Astronautics, p.9, 1981.
- [29] Stephens E. D., "Survey of high pressure electric arc technology", Journal American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1968.
- [30] Bogomaz A. A., Budin A. V., Kolikov V. A., Pinchuk M. E., Pozubenkov A. A., et Rutberg F. G., "Influence of the cathode and anode jets on the properties of a High-Current electric arc", technical physics, vol. 47, No. 1, pp. 26-33, 2002.
- [31] Tomai T., Ito T., et Terashima K., "Generation of dielectric barrier discharge in high-pressure N_2 and CO_2 environments up to supercritical conditions", Thin solid films, vol. 506 – 507, p. 409-413, 2006.
- [32] Felderman E. J., Chapman R., Jacocks J. L., Horn D. D., et Bruce III W. E., "High-pressure arc heater development and modelling: status and requirements", Journal of propulsion and power, vol. 12, No. 6, pp. 1044-1051, 1996.
- [33] Derra G., Moench H., Fischer E., Giese H., Hechtfisher U., Heusler G., Koerber A., Niemann U., Noertemann F. C., Pekarski P., Pollmann-Retsch J., Ritz A., et Weichmann U., "UHP lamp systems for projection applications", J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 2995–3010, 2005.
- [34] Storch H., Golumbic N.G., et Anderson R. B., "The Fischer-Tropsch and related Syntheses", Wiley, New York, 1951.
- [35] Andersson R.B., "The Fischer-Tropsch synthesis", McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada; 1984.
- [36] Natta G., Colombo U., et Pasquon I., "Catalysis", P.H. Emmet (éd.), van Nostrand-Reinhold, p.131, 1956.
- [37] Kiennemann A., et Courty P., "Conversion chimique du gaz naturel, L'état de l'art", l'actualité chimique, 2002.
- [38] Henrici-Olivé G., et Olivé S., "The chemistry of catalyzed hydrogenation of carbon monoxide", Springer, 1984.
- [39] Flory P.J., J. Am. Chem. Soc. 58, p.1887, 1936.
- [40] Schulz G.V., Z. Phys. Chem. B, 30, p. 379, 1939.
- [41] Mills G., "Status and future Opportunities for conversion of Synthesis gas to Liquid Energy Fuels: final report", NREL/TP-421-5150, 1993.
- [42] Le Peltier F., "Transformation du gaz de synthèse en méthanol en présence de catalyseurs oxyde mixte à base de cuivre, aluminium et de zinc", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1989.
- [43] Ballerini D., et Alazard-Toux N., "Les Biocarburants Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement", Editions TECHNIP, 2006.

-
- [44] Nemiche B., "Conception et réalisation d'une unité de synthèse catalytique du méthanol : Optimisation de la conversion du monoxyde de carbone en méthanol", Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1984.
- [45] Rozovskii A., et Lin G., "Fundamentals of methanol synthesis and decomposition", Topics in catalysis, Vol. 22, Nos. 3-4, 1022-5528/03/0400-0137/0, 2003.
- [46] Futamura S., Kabashima H., et Annadurai G., "Roles of CO₂ and H₂O as oxidants in the plasma reforming of aliphatic hydrocarbons", Catalysis Today, 115, p. 211-216, 2006.
- [47] Kabashima H., Einaga H., et Futamura S., "Hydrogen generation from water, methane, and methanol with nonthermal plasma", IEEE transactions on industry applications, vol. 39, No. 2, 2003.
- [48] Kogelschatz U., "Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, No. 1, 2003.
- [49] Yao S.L., Okumoto M., Nakayama A., et Suzuki E., "Acetylene and hydrogen from pulsed plasma conversion of methane", Energy Fuels 15, p. 1295, 2001.
- [50] Zhou L.M., Xue B., Kogelschatz U., et Eliasson B., "Partial Oxidation of Methane to Methanol with Oxygen or Air in a Nonequilibrium Discharge Plasma", Energy Fuels 12, p. 1191, 1998.
- [51] Kado S., Urasaki K., Sekine Y., et Fujimoto K., "Low temperature reforming of methane to synthesis gas with direct current pulse discharge method", Chem. Commun. p. 415, 2001.
- [52] Chavadej S., Supat K., Lobban L. L., et Mallinson G., "Partial Oxidation of Methane and Carbon Dioxide Reforming with Methane in Corona Discharge with/without Pt/KL Catalyst", J. Chem. Eng. Jpn. 38, p. 163, 2005.
- [53] Huang A., Xia G-G., Wang J-Y., Suib S.L., Hayashi Y., et Matsumoto H., "CO₂ Decomposition Using Glow Discharge Plasmas", J. Catal. 198, p. 349, 2000.
- [54] Song H.K., Choi J-W., Yue S-H., Lee H., et Na B.K., "Synthesis gas production via dielectric barrier discharge over Ni/γ -Al₂O₃ catalyst", Catal. Today 89, p.27, 2004.
- [55] Kraus M., Eliasson B., Kogelschatz U., et Wokaun A., "Investigation of mechanistic aspects of the catalytic CO₂ reforming of methane in a dielectric-barrier discharge using optical emission spectroscopy and kinetic modeling", Phys. Chem. Chem. Phys.4, p. 668, 2002.
- [56] Futamura S., Kabashima H., et Einaga H., "Steam reforming of aliphatic hydrocarbons with nonthermal plasma", IEEE trans. Ind. Appl. 40, p. 1476, 2004.
- [57] Futamura S., et Annadurai G., "Plasma reforming of aliphatic hydrocarbons with CO₂", IEEE trans. Ind. Appl. 41, p. 1515, 2005.

-
- [58] Futamura S., et Kabashima H., "Synthesis Gas Production from CO₂ and H₂O with Nonthermal Plasma", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 153, p. 119, 2004.
- [59] Bromberg L., Cohn D.-R., Rabinovich A., et Alexeev N., "Hydrogen manufacturing using low current, non-thermal plasma boosted fuel converters", *PSCF/RR-01-1*, 2001.
- [60] Yao S. L., Nakayama A., et Suzuki E. "Methane conversion using a high-frequency pulsed plasma: discharge features", *Aiche Journal*, vol. 47, issue 2, p. 419 – 426, 2001.
- [61] Liu C.J., Mallinson R., et Lobban L. "Comparative investigations on plasma catalytic methane conversion to higher hydrocarbons over zeolites", *Applied Catalysis A: general*, vol.178, no. 1, 17-27, 1999.
- [62] Lui C. J., Mallinson R., Lobban L., et Catal J. "Nonoxidative methane conversion to acetylene overzeolite in a low temperature plasma", *Journal of catalyst*, vol. 179, p. 326 – 334, 1998.
- [63] Huang A., Xia G., et Wang J., "CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure ac discharge plasmas", *Journal of catalysis*, vol. 189, no. 2, p. 349-359, 2000.
- [64] Liu C. J., Xue B., Eliasson B., HE F., Li Y., et Xu G. H., "Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas", *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 21, no. 3, 2001.
- [65] Yao S. L., Ouyang F., Nakayama A., et Suzuki E., "Application of a pulse discharge in partial oxidation of methane", *Transactions-materials research society of japan*, vol. 25, p. 373, 2000.
- [66] Larkin D. W., Lobban L. L., et Mallinson R. G., "Production of organic oxygenates in the partial oxidation of methane in a silent electric discharge", *ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, p. 1594, 2001.
- [67] Bugaev S. P., Kozyrev A. V., Kuvshinov V. A., Sochugov N. S., et Khryapov P. A., "Plasma-chemical conversion of lower alkanes with stimulated condensation of incomplete oxidation products", *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 18, no. 2, 1998.
- [68] Hijikata K., Ogawa K., et Miyakawa N., "Methanol conversion from methane and water vapor by electric discharge (effect of electric discharge process on methane conversion)", vol. 28, p. 404 – 417, 1999.
- [69] Oumghar A., Legrand J. C., Damiy A. M., et Turillon N., "Methane conversion by an air microwave plasma", *plasma chemistry and plasma processing*, vol. 15, no. 1, 1995.
- [70] Liu C. J., Xue B., Eliasson B., He F., Li Y., et Xu G. H., "Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas", *plasma chemistry and plasma processing*, vol. 21, no. 3, 2001.
- [71] Yao S. L., Ouyang F., Nakayama A., et Suzuki E., "Application of a pulse discharge in partial oxidation of methane", *transactions-materials research society of japan*, vol. 25, p. 373, 2000.

-
- [72] Bugaev, S. P., Kozyrev, A. V., Kuvshinov, V. A., Sochugov, N. S., et Khryapov, P. A. "Plasma-chemical conversion of lower alkanes with stimulated condensation of incomplete oxidation products", plasma chemistry and plasma processing, vol. 18, no. 2, 1998.

Chapitre 2

Composition, propriétés thermodynamiques et coefficients de transport

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif l'analyse de la composition, des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport d'un plasma à très haute pression en fonction des écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique.

L'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique est obtenu en considérant les électrons et les particules lourdes comme deux fluides indépendants caractérisés par deux températures : T_e et T_h . La pression totale est modifiée d'une part à cause de fortes interactions coulombiennes des plasmas à haute pression qui apparaissent à des températures élevées ($T_e > 8000$ K) entre les particules chargées, et d'autre part à cause des interactions entre les particules neutres qui gouvernent les plasmas à haute pression et basse température ($T_e > 2000$ K). ΔP représente ainsi le facteur de correction de la pression pour des gaz réels.

Dans le cas non réactif, nous nous intéressons à la résolution de la composition du plasma par une méthode cinétique. Cette méthode permet le calcul de la composition pour un plasma à 2-températures qui est utilisé par la suite, dans les chapitres 3 et 4, pour la modélisation numérique du comportement de l'arc.

Les systèmes complexes $C/H/O$ de par le nombre d'espèces chimiques nécessaires ne sont pas résolus par la méthode cinétique mais par une approche thermodynamique.

2.2 Composition d'un plasma à deux températures

La composition du plasma est une donnée fondamentale pour le calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport. Par conséquent, il est important de bien choisir les espèces atomiques, ioniques et moléculaires susceptibles d'influencer le comportement du plasma.

Pour obtenir la composition d'un plasma à une pression donnée en fonction de la température, les fonctions de partition de toutes les espèces chimiques sont nécessaires ainsi que les intégrales de collision entre les particules composant le plasma.

Il existe essentiellement deux méthodes qui permettent le calcul de la composition : la méthode thermodynamique et la méthode cinétique.

2.2.1 Lois d'équilibre et conservation

2.2.1.1 Loi de Dalton

La pression totale est la somme des pressions partielles de tous les constituants :

$$P = \sum_{i=0}^N P_i \quad (2.1)$$

Où P_i est la pression partielle de l'espèce chimique i . Pour un plasma à deux températures, la pression totale s'écrit :

$$P = n_e k_B T_e + \sum_{i=1}^N n_i k_B T_h - \Delta P \quad (2.2)$$

où la pression partielle de chaque espèce chimique est exprimée par une loi de gaz parfait et un facteur de correction. Ce dernier a été inclus afin de tenir compte de l'écart à l'idéalité du gaz. La correction devient importante :

- à hautes températures, lorsque la densité de particules chargées augmente,
- à basses températures et pour des pressions élevées ($P > 1$ atm), lorsque la densité de particules lourdes est importante.

Lors de nos recherches nous avons pu constater que, dans nos conditions d'étude ($P > 1$ atm), deux corrections apparaissent principalement :

Correction de Debye

Les espèces chargées engendrent un champ Coulombien qui crée une énergie d'interaction éloignant le plasma de l'état de gaz parfait. Dans l'approximation de Debye et Hückel [73], la correction de la pression, connue comme correction de Debye, s'écrit sous la forme :

$$\Delta P_{Debye} = -\frac{1}{24\pi\epsilon_0\lambda_D} \sum_{i=0}^N z_i^2 n_i \quad (2.3)$$

Avec λ_D , la longueur de Debye (cf. équation 1.18, chapitre 1). La correction de Debye est donc fonction de la longueur de Debye et des densités de chaque espèce.

Correction de Viriel

A basses températures ($T < 4000$ K), le plasma est dominé par les interactions entre les espèces neutres et celles-ci seront plus importantes à des pressions très supérieures à la pression atmosphérique [74]. La correction de Viriel s'exprime :

$$\Delta P_{virial} = -k_B T_h \left[\sum_{i=0}^N n_i \right]^2 B(T_h) \quad (2.4)$$

$$B(T_h) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \frac{n_i n_j}{n_{total}^2} B_{ij}(T_h) \quad (2.5)$$

$$B_{ij}(T_h) = B^*(T^*) \times b_0 \quad (2.6)$$

Où n_i représente la population de particules neutres de l'espèce chimique i , $B_{ij}(T)$ décrit la force d'interaction entre les particules neutres en fonction de la température réduite, $T^* = k_B T_h / \epsilon$, et de la force constante du deuxième coefficient de Viriel, b_0 . Dans le cas de plasmas à 2-Températures nous prenons en compte la température des espèces lourdes, T_h . Les écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique ainsi que la pression élevée sont des éléments importants à considérer dans notre cas d'étude. Par conséquent, nous adoptons ces critères de corrections.

2.2.1.2 Neutralité électrique

Le plasma est électriquement neutre, ce qui veut dire que la densité électronique est égale à la somme de toutes les densités d'ions et de leurs états d'ionisation :

$$n_e + \sum_{i,j,i \neq e}^N n_{i,j} q_{i,j} = 0 \quad (2.7)$$

Où i est la somme des espèces constituant le plasma et j la somme de tous les états d'ionisation prise en compte.

2.2.1.3 Fonctions de partition interne

Le concept de fonction de partition est important. Il permet de relier la thermodynamique classique et les propriétés microscopiques d'un système. La fonction de partition interne tient compte de toutes les formes d'énergie à l'intérieur d'une particule atomique, diatomique ou

polyatomique. De façon générale, la fonction de partition totale Q d'un gaz est le produit des fonctions de partition associées à toutes les formes d'énergie présentes dans la particule :

$$Q(V, T) = q_{trans}(V, T) \cdot q_{rot}(V, T) \cdot q_{vib}(V, T) \cdot q_{elec}(V, T) \cdot q_{nucl}(V, T) \quad (2.8)$$

où

q_{trans} : fonction de partition de translation ;

q_{rot} : fonction de partition de rotation ;

q_{vib} : fonction de partition de vibration ;

q_{elec} : fonction de partition électronique ;

q_{nucl} : fonction de partition nucléaire, qui ne varie pas dans les conditions de plasmas thermiques.

Les espèces monoatomiques n'ayant ni structures de rotation ni structures de vibration ; leur énergies de vibration et de rotation est nulle : $E_{vib} = E_{rot} = 0$; la fonction de partition interne pour une espèce monoatomique est réduite à :

$$Q_{int} = \sum_i g_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (2.9)$$

Où g_i et E_i , sont respectivement la dégénérescence et l'énergie d'excitation du niveau i .

Les valeurs de fonctions de partition interne dans le cas d'une espèce atomique sont souvent trouvées dans la littérature, soit par des tables qui vont répertorier les données g_i et E_i [75], soit par des tables de lissage de la fonction de partition interne. Nous avons donc utilisé les termes de lissage donnés par Cressault [76] pour le cas de l'atome Ar et dans tous ses états excités.

Dans le cas des molécules diatomiques il faut tenir compte des niveaux d'excitation, de vibration et de rotation. La fonction de partition interne s'écrit :

$$Q_{int} = \sum_e Q_{elec} Q_{vib} Q_{rot} \quad (2.10)$$

Pour chaque état électronique il faut calculer :

$$Q_{vib} Q_{rot} = \sum_v \exp(-G(v)/k_B T) \left[\sum_j (2J+1) \exp(-F_v(J)/k_B T) \right] \quad (2.11)$$

Où v et J représentent respectivement les nombres quantiques de vibration et de rotation. Les fonctions $G(v)$ et $F_v(J)$ s'écrivent :

$$G(v) \cong w_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + w_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \quad (2.12)$$

$$F(J) = B_v \left(J(J+1)\right) - D_v \left(J(J+1)\right)^2 \quad (2.13)$$

Où w_e , x_e , y_e , B_y et D_o sont les constantes spectroscopiques.

Dans notre étude, les fonctions de partition du dihydrogène H_2 ont été obtenues par les termes de lissage donnés par Cressault [76] et celles de la molécule N_2 ont été obtenues à partir des termes de lissage publiés par Capitelli et al. [77].

2.2.1.4 Loi de Saha

La loi de Saha n'est qu'une forme particulière de la loi d'action de masse. De nombreux travaux ont été menés afin de trouver des relations physiques susceptibles de représenter la composition d'un plasma à deux températures. Nous pouvons notamment citer les travaux de Potatov *et al.* [78], qui introduisent la notion de rapport d'équilibre entre les températures, $\theta = T_e / T_h$; plus récemment, Van de Sandem [79] introduit la notion de température d'excitation T_{exc} reliée à l'état d'excitation entre les particules à l'instant de la collision. Le problème de cette formulation repose sur le fait que dans une gamme de températures comprises entre 2000 et 8000 K, le plasma n'est pas dominé par l'interaction avec une seule espèce. Par exemple, pour $T < 2000$ K, l'interaction entre les particules lourdes domine le plasma, en revanche, pour $T < 8000$ K, le plasma est complètement gouverné par les interactions avec les électrons. Des travaux sur l'estimation de la température d'excitation ont été menés. Citons notamment les travaux de Gleizes et al. [80].

Dans un modèle à deux températures, les températures de translation des espèces lourdes sont supposées relaxer vers une même température de translation T_h tandis que les électrons ont une température de translation électronique T_e .

Les températures internes (vibration, excitation électronique, rotation) relaxent vers l'une des deux températures de translation. La température d'excitation électronique pour les atomes et les molécules diatomiques peut être considérée proche de celle des électrons.

Les espèces polyatomiques apparaissant à basse température lorsque très peu d'électrons sont présents. Dans ce cas là, la température d'excitation est souvent égale à la température des espèces lourdes T_h [81][82][83][73]. Pour les atomes, la température d'excitation est égale à la température électronique T_e qui est utilisée pour le calcul de sa fonction de partition.

Dans nos travaux, nous utiliserons la loi d'action de masse établie par Potatov [78]. La loi de Saha modifiée pour un plasma à deux températures s'écrit :

- Pour l'ionisation d'une espèce atomique :

$$n_e \left[\frac{n_{A+}}{n_A} \right]^{1/\theta} = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Q_{\text{int}}^{A+}(T_e)}{Q_{\text{int}}^A(T_e)} \exp(-E_i / RT_e) \quad (2.14)$$

- Pour l'ionisation d'une espèce polyatomique :

$$n_e \left[\frac{n_{B^+}}{n_B} \right]^{1/\theta} = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Q_{\text{int}}^{B^+}(T_h)}{Q_{\text{int}}^B(T_h)} \exp(-E_i/RT_e) \quad (2.15)$$

2.2.1.5 Loi de Guldberg – Waage

Pour une réaction de dissociation hors équilibre thermique de type $AB \rightarrow A + B$, la loi de Guldberg - Waage s'écrit [73] :

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \left[\frac{2\pi k_B T_h}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right]^{3/2} \frac{[Q_{\text{int}}^A(T_e) Q_{\text{int}}^B(T_e)]^\theta}{Q_{\text{int}}^{AB}(T_h)} \exp(-E_{\text{diss}}/RT_h) \quad (2.16)$$

2.2.2 Choix des espèces, mécanismes et taux de réactions

Les études réalisées au laboratoire sur le comportement d'un plasma non réactif puis réactif à haute pression et faible courant (\sim basse température) justifie le choix des espèces Ar, H₂, N₂, CO et des mélanges (Ar/H₂, Ar/N₂, H₂/CO, Ar/H₂/CO).

Le tableau 7 indique les différents mécanismes réactionnels utilisés dans les calculs non-réactifs, l'énergie d'excitation (ionisation, dissociation) de l'espèce et les coefficients utilisés pour le calcul du taux de réaction direct (k_d). Le taux de réaction inverse est obtenu à partir de la constante d'équilibre (K_{eq}). Celle-ci est obtenue à partir des lois d'action de masse. Le taux de réaction inverse s'écrit : $k_{inv} = K_{eq}/k_d$.

Le taux d'ionisation de l'argon est obtenu à partir de l'équation [84] :

$$k_{\text{ionisation}} = 1,68 \times 10^{-20} T^{1,5} \left(\frac{135300}{T} + 2 \right) \exp\left(-\frac{135300}{T}\right) \quad (2.17)$$

Le taux d'ionisation et de dissociation de l'hydrogène peut se calculer par [84]:

$$k_{\text{réaction}} = a T^b \exp\left(-\frac{c}{T}\right) \quad (2.18)$$

Les coefficients a , b et c servent d'ajustement de l'équation d'Arrhenius décrite par l'équation (2.18). Ils sont indiqués dans le tableau 7. La température T du coefficient de réaction est considérée égale à T_e dans le cas où des électrons sont présents, et à T_h , s'il y a uniquement des particules lourdes dans la réaction [73].

Pour l'azote, nous avons utilisé les taux de réactions développés par André [73] en déséquilibre thermique. Le taux de recombinaison (ou inverse) de l'espèce N obtenu à partir de la réaction d'ionisation de l'azote s'écrit :

$$k_{inv} = 1,46 \times 10^{-34} T_e^{-1} \quad (2.19)$$

Le taux de la réaction de dissociation (ou directe) de N_2 se déduit à partir de l'équation (2.18) avec T_e comme température d'excitation. Dans le cas de mélanges, nous considérons la loi de proportionnalité.

Avec ces données nous calculons les compositions d'un gaz pur : Ar , H_2 et N_2 ; et celles de différents mélanges non-réactifs : Ar/H_2 , Ar/N_2 .

Tableau 7. Mécanismes réactionnels utilisés dans nos calculs non-réactifs, l'énergie d'excitation (ionisation, dissociation) de l'espèce et les coefficients utilisés pour le calcul du taux de réaction direct k_d .

N° espèce	Nom espèce	Réaction	Energie excitation* (eV)		Coefficients			Eq. N°
1	e^-	-	0,000	-	a	b	c	
2	Ar	-	0,000	-	-	-	-	
3	H	-	0,000	-	-	-	-	
4	N	-	0,000	-	-	-	-	
5**	Ar^+	$Ar + e^- \rightleftharpoons Ar^+ + e^- + e^-$	15,759	Ionisation	-	-	-	(2.17)
6**	H^+	$H + e^- \rightleftharpoons H^+ + e^- + e^-$	13,597	Ionisation	$1,51.10^{+31}$	-3,0	158 000	(2.18)
7**	H_2	$H_2 + e^- \rightleftharpoons H + H + e^-$	4,478	Dissociation	$2,23.10^{+12}$	0,5	46 600	(2.18)
8*	N^+	$N + e^- \rightleftharpoons N^+ + e^- + e^-$	14,548	Ionisation	-	-	-	(2.19)
9*	N_2	$N_2 + e^- \rightleftharpoons N + N + e^-$	9,759	Dissociation	$3,19.10^{-0,5}$	-0,5	113220	(2.18)
10*	N_2^+	$N_2 + e^- \rightleftharpoons N_2^+ + e^- + e^-$	8,713	Ionisation	-	-	-	(2.19)

* Valeurs obtenues par [73]

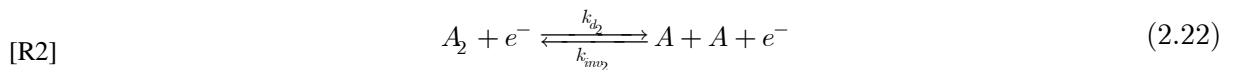
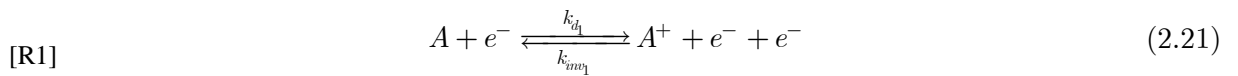
** Valeurs obtenues par [84]

2.2.3 Méthode de calcul de la composition à 2T

L'algorithme de calcul de la composition est basé sur un modèle collisionnel-radiatif (loi d'équilibre chimique). En régime stationnaire les termes de convection et temporel relatifs à l'équation de conservation de l'espèce sont nuls. Il y a un équilibre entre le nombre de particules créées et le nombre de particules disparues. L'équation de conservation s'écrit :

$$S_i = \frac{\partial n_i}{\partial t} \Big|_{C.R.} = Ca_i - n_i Da_i = 0 \Rightarrow n_i = \frac{Ca_i}{Da_i} \quad (2.20)$$

Ces termes sont proportionnels au taux de réaction (direct et inverse) et aux densités des particules mises en jeu dans le processus. Etudions les processus chimiques de peuplement d'une espèce dénommée A :



Où k_{d1} , k_{d2} , k_{inv1} et k_{inv2} représentent respectivement les taux de réaction directs et inverses des réactions [R1] et [R2]. Les termes C_A et D_A relatifs à ces deux processus s'écrivent :

$$[C_A - n_A D_A] = n_A^+ n_e^2 k_{d1} + n_{A_2} n_e k_{d2} - n_A [n_e k_{inv1} + n_A n_e k_{inv2}] = 0 \quad (2.23)$$

Nous obtenons ainsi un système de N équations de conservation non indépendantes constituées de M espèces. Pour rendre le système indépendant et donc soluble, il faut remplacer certaines équations de conservation par les lois d'équilibre suivantes :

- Neutralité électrique ;
- Conservation de la stœchiométrie du milieu (en cas du mélange) ;
- Loi de Dalton.

La résolution itérative du système de N équations et M espèces nous permet d'accéder à la densité de particules de l'espèce A . Avec les équations d'équilibre nous remontons facilement aux densités des autres espèces. L'ordre de résolution dépend de l'espèce supposé majoritaire à une température et pression initial. Dans la plupart de cas, nous considérons la densité des électrons (ou d'ions) majoritaires à haute température. C'est donc cette densité que nous calculons en premier.

2.2.4 Résultats

2.2.4.1 Gaz pur non réactif : Ar, H_2

Les figures 17 et 18 indiquent l'évolution de la composition d'une décharge dans l'argon pur en fonction de la température électronique. Sur la figure 17 nous observons l'influence de la pression (0,1, 5 et 10 MPa) et sur la figure 18 l'influence des écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique T_e/T_h . Nous constatons d'une part l'influence croissante de la pression sur la densité d'atomes et des électrons, et d'autre part que l'augmentation de la pression favorise l'équilibre thermodynamique à plus basse température. Equilibre qui est supposé atteint vers $n_e > 10^{23}$ (cf. Tableau 1). Nous constatons, sur la figure 18, que le comportement des espèces varie peu avec l'écartement par rapport à l'équilibre.

Les figures 19 et 20 présentent l'évolution de la composition d'une décharge dans l'hydrogène pur en fonction de la température électronique. Sur la figure 19 nous observons l'influence de la pression (0,1, 5 et 10 MPa) et sur la figure 20 l'influence des écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique T_e/T_h . Nous constatons que la densité de particules est une fonction croissante de la pression et que le comportement des espèces varie considérablement avec les rapports T_e/T_h . Les processus d'ionisation sont accentués par l'augmentation de la température de particules lourdes. Pour des rapports T_e/T_h élevés, la dissociation de la molécule est affectée par l'absence d'électrons à basse température, ce qui déplace le processus chimique dissociatif vers les plus hautes températures. Nous constatons que

l'augmentation de la pression favorise l'ETL qui peut donc être atteint vers des températures inférieures à 10000 K.

En conclusion, à haute pression, la densité de particules augmente, ce qui favorise la fréquence de collisions entre les électrons et les particules neutres et la thermalisation du plasma. En effet, dans ces conditions, le plasma s'approche de l'ETL.

2.2.4.2 Mélange non réactif : Ar/H₂

Les figures 21 et 22 présentent l'évolution de la composition d'une décharge dans un mélange non-réactif composé de 75 % d'argon et de 25 % d'hydrogène en fonction de la température électronique. La première figure montre l'évolution de la composition du mélange pour différentes valeurs de pression (0,1 et 10 MPa). La deuxième figure montre l'évolution de la composition du mélange pour différents rapports T_e/T_h (1 et 3).

Nous constatons qu'à plus hautes pression, les processus chimiques commencent à températures plus élevées et que la densité des espèces est plus importante. Par exemple, à pression atmosphérique, la dissociation de H_2 commence à 2000 K tandis qu'à des pressions de l'ordre de 10 MPa, la température de dissociation démarre vers 3500 K. Nous constatons, sur la figure 22, que l'influence du rapport T_e/T_h agit principalement sur le processus de dissociation de la molécule H_2 . En effet, à basses températures électroniques, l'absence d'électrons ne permet pas d'atteindre l'énergie nécessaire pour dissocier la molécule. Ce processus chimique est donc décalé vers des températures électroniques plus élevées.

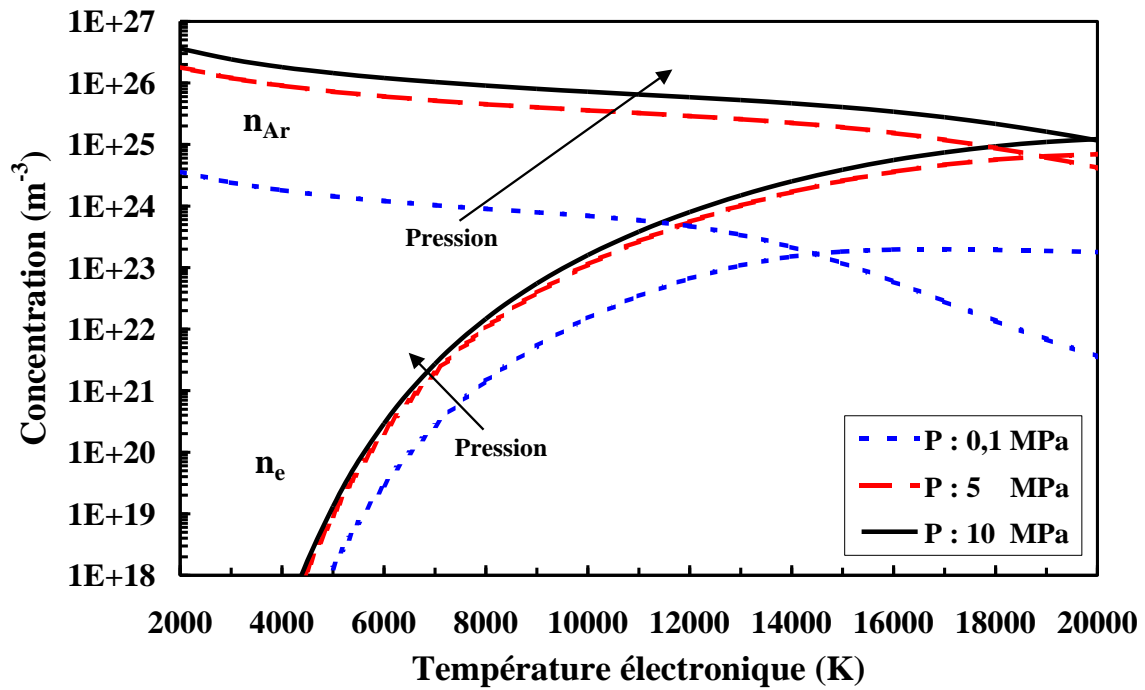


Figure 17. Evolution de la composition d'une décharge d'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression ($T_e/T_h = 1$).

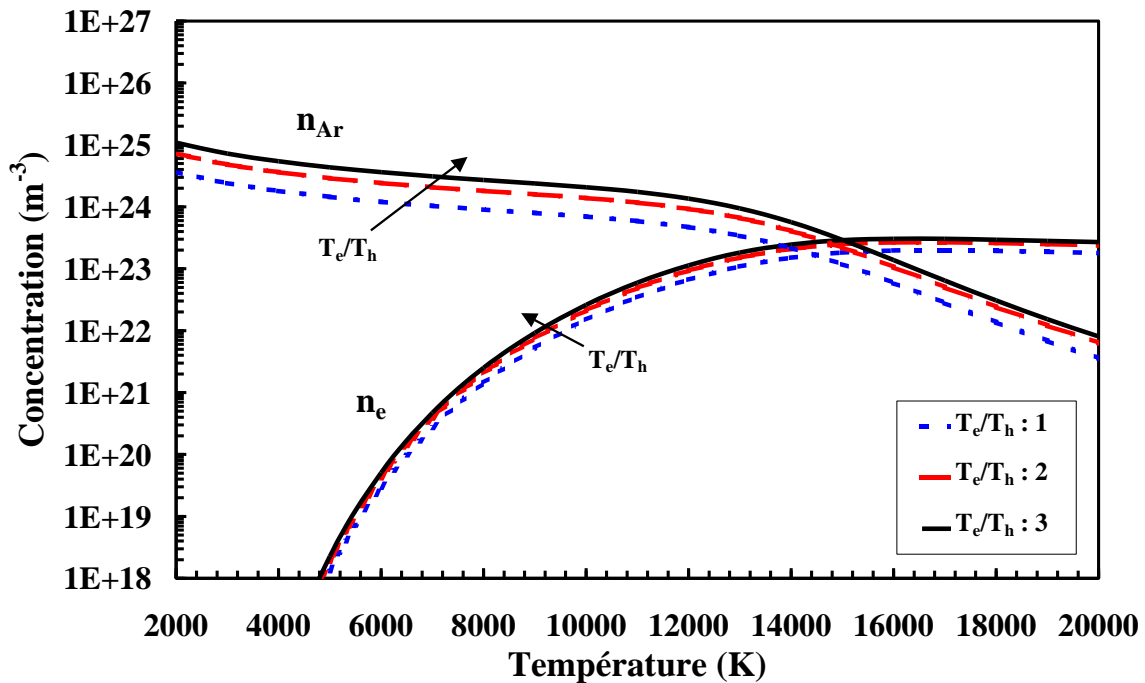


Figure 18. Evolution de la composition d'une décharge d'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du rapport T_e/T_h (0,1 MPa).

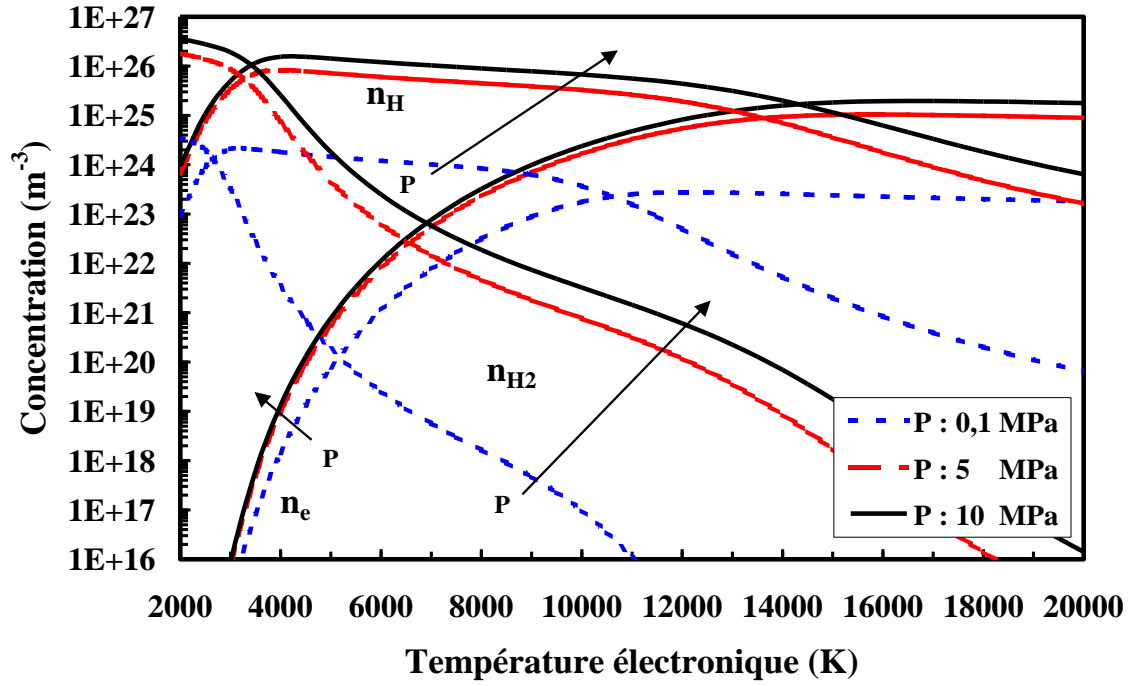


Figure 19. Evolution de la composition d'une décharge d'hydrogène pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression ($T_{\text{e}}/T_{\text{h}}=1$).

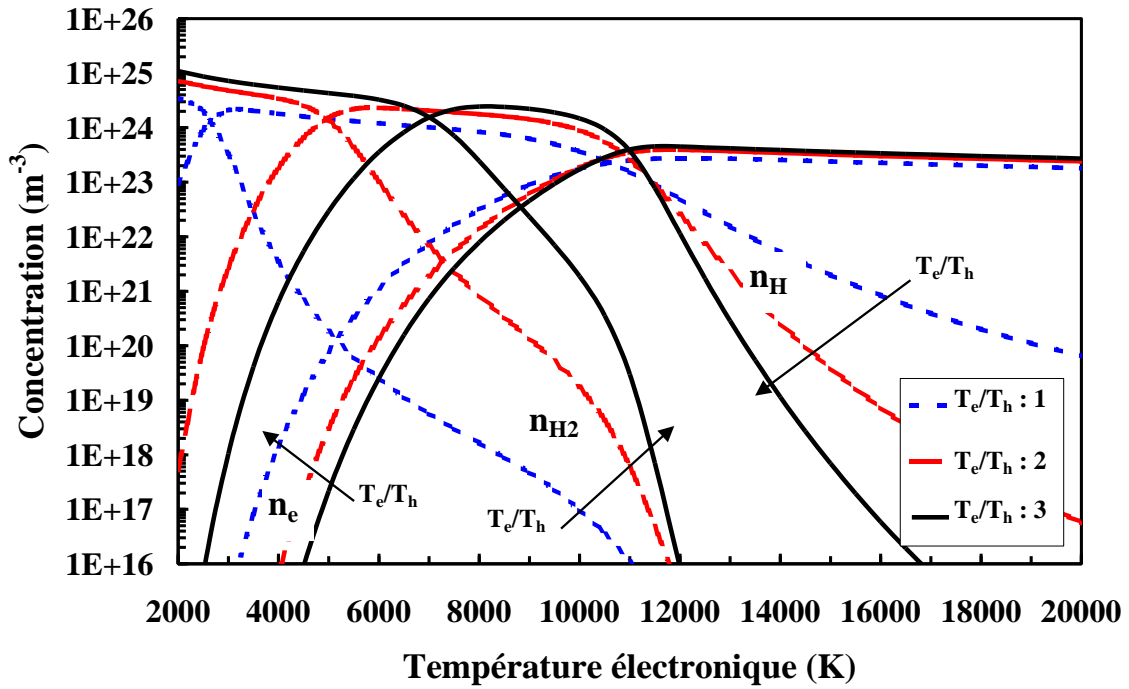


Figure 20. Evolution de la composition d'une décharge d'hydrogène pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du rapport $T_{\text{e}}/T_{\text{h}}$ (0,1 MPa).

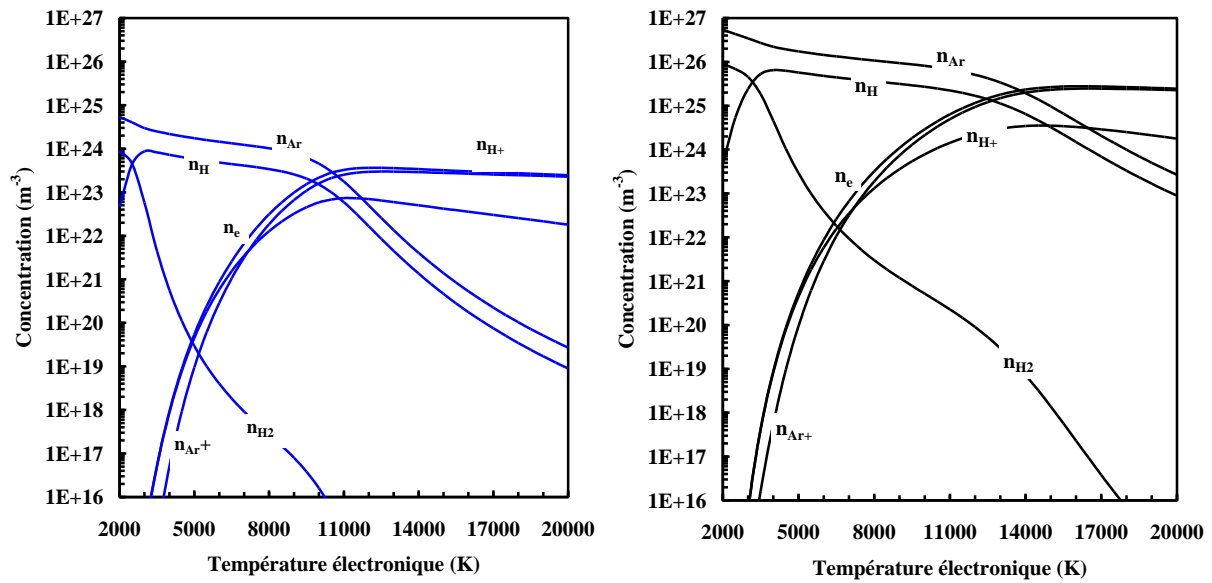


Figure 21. Evolution de la composition d'un mélange Ar/H₂ en 3 : 1 en fonction de la température électronique ($T_e/T_h = 1$) pour différentes valeurs de pression : à gauche, 0,1 MPa ; à droite, 10 MPa.

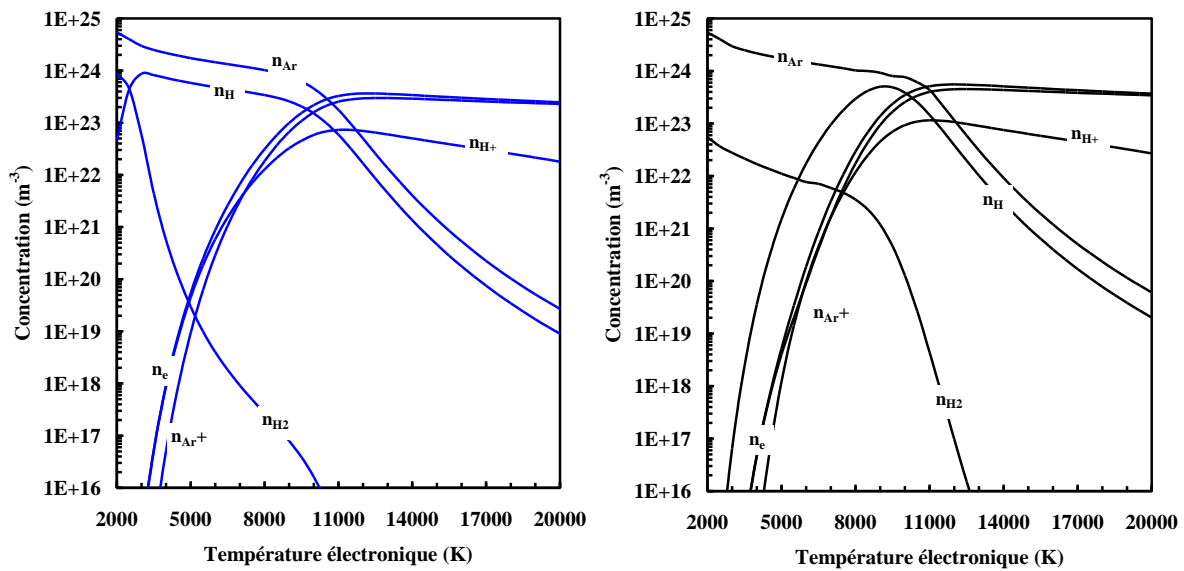


Figure 22. Evolution de la composition d'un mélange Ar/H₂ en 3 : 1 en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du ratio T_e/T_h (0,1 MPa) : à gauche, $T_e/T_h = 1$; à droite, $T_e/T_h = 3$.

2.2.4.3 Mélange réactif

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'influence de la pression sur la composition d'un mélange réactif : $H/C/O$ [89], puis dans un mélange plus complexe : $Ar/H/C/O$ en présence d'électrons et de particules chargées.

Le calcul de la composition à l'équilibre est obtenu à l'aide du logiciel T&TWinner [85][86][87][88] basée sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs.

Les corrections en pression sont introduites à partir des coefficients de Viriel au troisième ordre (cf. section 2.2.1.1). La figure 23 montre l'influence de la correction de Viriel sur la composition d'un mélange de rapport $H_2/CO=2$ en fonction de la pression et pour différentes valeurs de température d'équilibre de la réaction. Nous constatons que cette correction est négligeable pour des températures supérieures à 700 K.

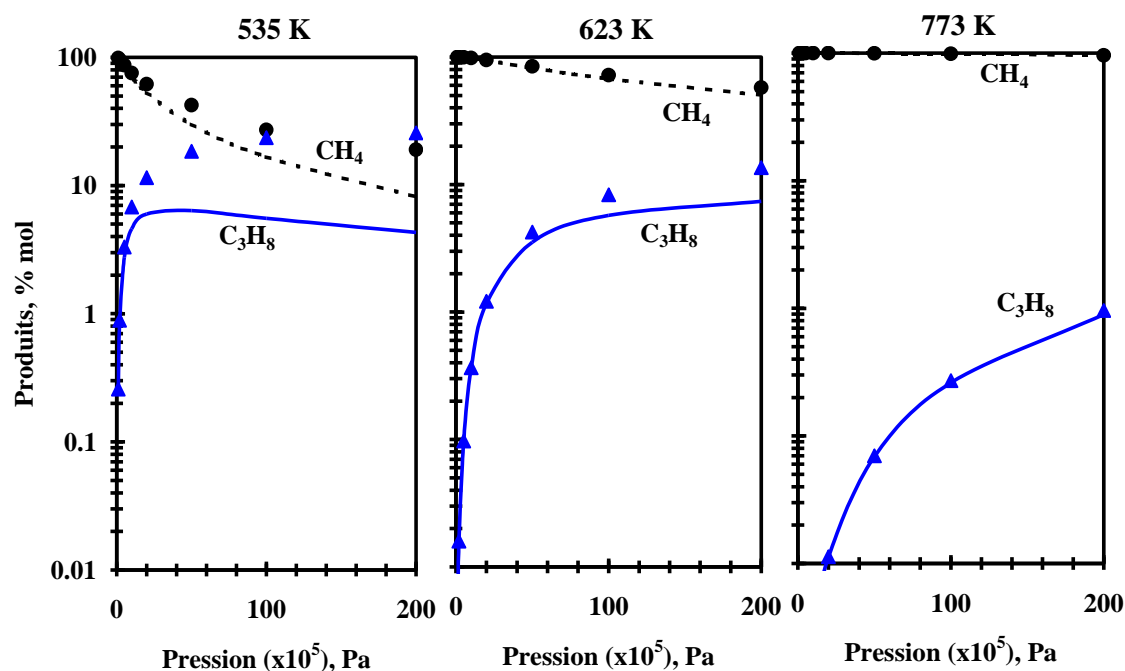


Figure 23. Evolution de la composition d'un mélange $H_2/CO=2$ en fonction de la pression avec la correction de Viriel. Les symboles représentent la composition corrigée avec les coefficients de Viriel. Les lignes continues indiquent la composition obtenue sans correction de Viriel.

Mélange réactif : $H/C/O$

Les espèces considérées sont : H_2 , CO , CO_2 , H_2O , méthane, éthane, propane, n-butane, iso-butane, n-pentane, iso-pentane, néopentane, éthylène, propylène, acétone, formaldéhyde, acétaldéhyde, formique-acide, acétique-acide, méthanol, éthanol, acétylène.

Le calcul a été réalisé à une température de 535, 623 et 773 K.

Les deux températures les plus basses correspondent aux conditions de synthèse dans les réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé avec un catalyseur métallique à base d'acier. La

température la plus haute correspond à la température maximale de conversion estimée. La gamme de pression considérée varie entre 0,1 et 20 MPa.

La figure 24 présente une comparaison entre les résultats obtenus par le logiciel T&TWinner avec ceux publiés par Anderson [89]. Dans la gamme de pressions et de températures étudiée, les résultats obtenus avec le logiciel nous permettent de retrouver les tendances du comportement thermodynamique présenté par Anderson [89]. Nous pouvons ainsi utiliser ce logiciel de calcul dans notre étude.

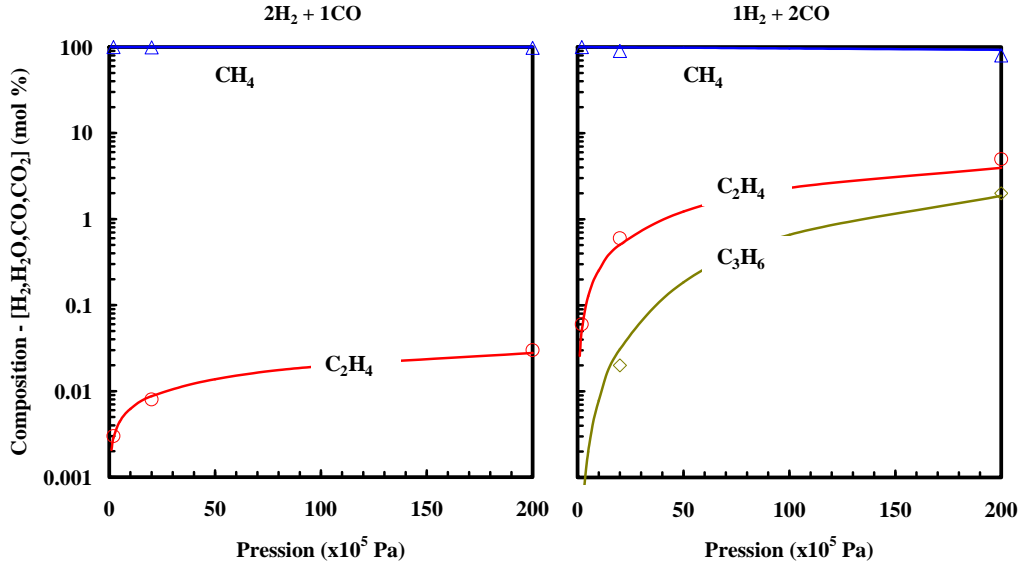


Figure 24. Evolution de la composition d'un mélange $2H_2+1CO$ (à gauche) et $1H_2+2CO$ (à droite) en fonction de la pression. Comparaison entre les résultats obtenus avec le logiciel T&TWinner et ceux d'Anderson [89]. Les lignes continues représentent les valeurs obtenues par le logiciel T&TWinner, et les symboles représentent les valeurs publiées par Anderson (Température constante de 773 K).

Nous étudions ensuite l'influence du rapport H_2/CO sur la composition à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression. Quatre types de mélanges ont été étudiés : $3H_2+CO_2$, $2H_2+CO$, H_2+CO et H_2+2CO . Le premier mélange est le moins exothermique. Le deuxième mélange concerne un mélange typique pour la production des oléfines. Le quatrième est le plus exothermique.

Dans le but d'avoir une estimation d'espèces majoritaires, nous étudions l'évolution de la composition dans un mélange classique $2H_2+CO$ en fonction de la pression pour différentes températures (535 K et 623 K). Nous constatons, sur la figure 25, que les espèces majoritaires à l'équilibre sont : CO_2 , H_2O et CH_4 . A plus haute pression, les espèces plus lourdes telles que C_2H_6 , C_3H_8 et CH_3OH augmentent. Nous constatons également sur la figure 26 qui montre l'évolution du taux de conversion⁸ d'un mélange $H_2/CO = 2$ en fonction de la pression et pour

⁸ Le taux de conversion est exprimé par Anderson [89] comme : $\left[1 - \frac{[H_2 + CO]_{final}}{[H_2 + CO]_{initial}} \right] \times 100$.

différentes valeurs de températures, que les faibles températures favorisent le taux de conversion à basse pression. Toutefois, dès que la pression augmente, le taux de conversion est peu influencé par la température.

Dans le but d'une part, d'avoir une idée plus précise des autres espèces non majoritaires, et d'autre part, de pouvoir comparer les résultats avec ceux d'Anderson [89], nous nous intéressons aux espèces autres que H_2 , CO , CO_2 et H_2O .

Nous étudions donc l'évolution de la composition des différents mélanges H/C/O en fonction de la pression à température constante de : 535, 623 et 773 K. Les figures 27, 28 et 29 indiquent que le méthane est encore l'espèce majoritaire. A haute pression et à basse température, la formation du méthane n'est pas favorisée par la thermodynamique. L'augmentation de la pression favorise la conversion en hydrocarbures lourds (C_{2+}). Cet effet est plus important à basses températures. En revanche, l'augmentation de la pression et de la température favorise la formation de l'éthane, qui en absence du méthane, devient l'espèce majoritaire.

Dans un mélange riche en CO , la formation des espèces lourdes est favorisée. En effet, l'absence de l'hydrogène ne permet pas la conversion complète du méthane qui provoque la formation d'autres espèces telles que l'éthane, l'éthylène, le propane et le propylène.

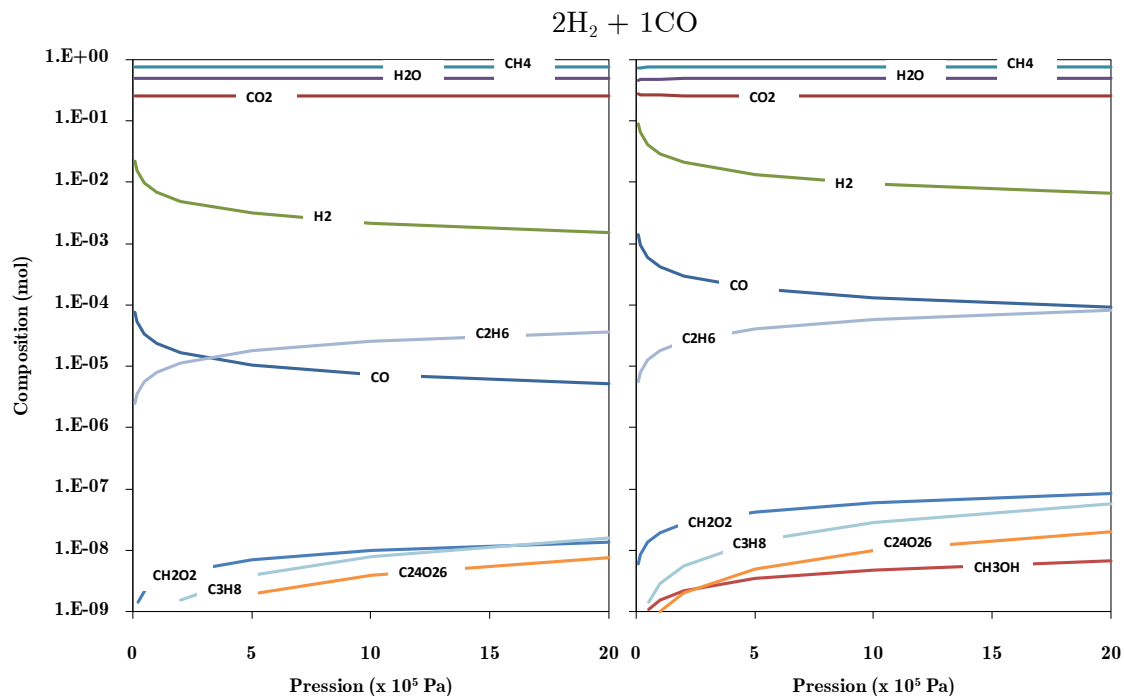


Figure 25. Evolution de la composition dans un mélange $2H_2+CO$ en fonction de la pression pour différentes températures. A gauche, 535 K ; et à droite, 623 K.

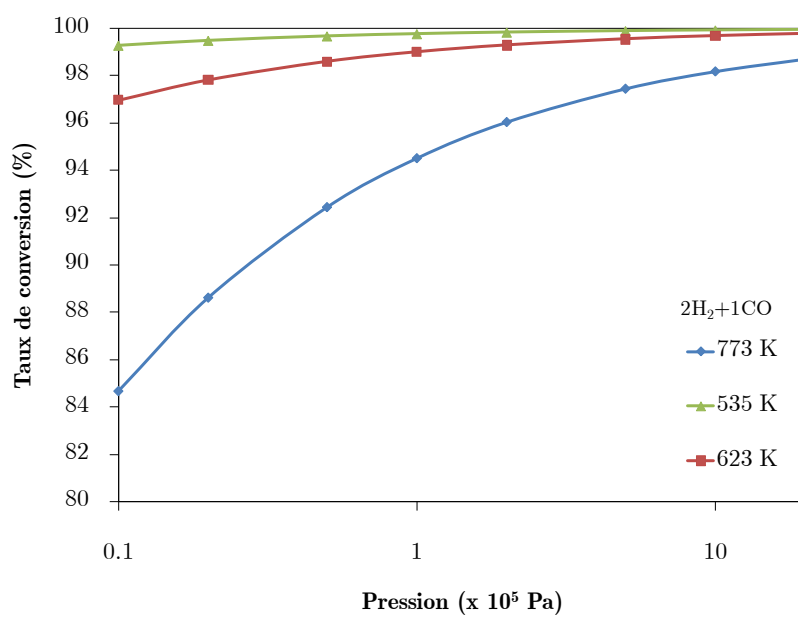


Figure 26. Evolution du taux de conversion d'un mélange $\frac{H_2}{CO} = 2$ en fonction de la pression et pour différentes valeurs de températures.

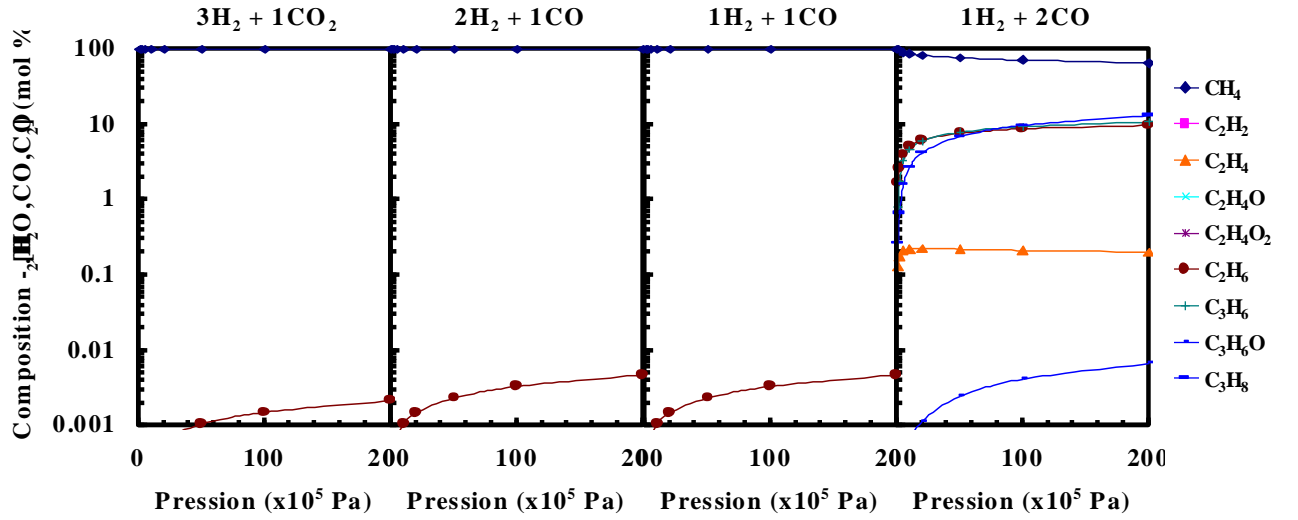


Figure 27. Evolution de la composition en fonction de la pression à 535 K.

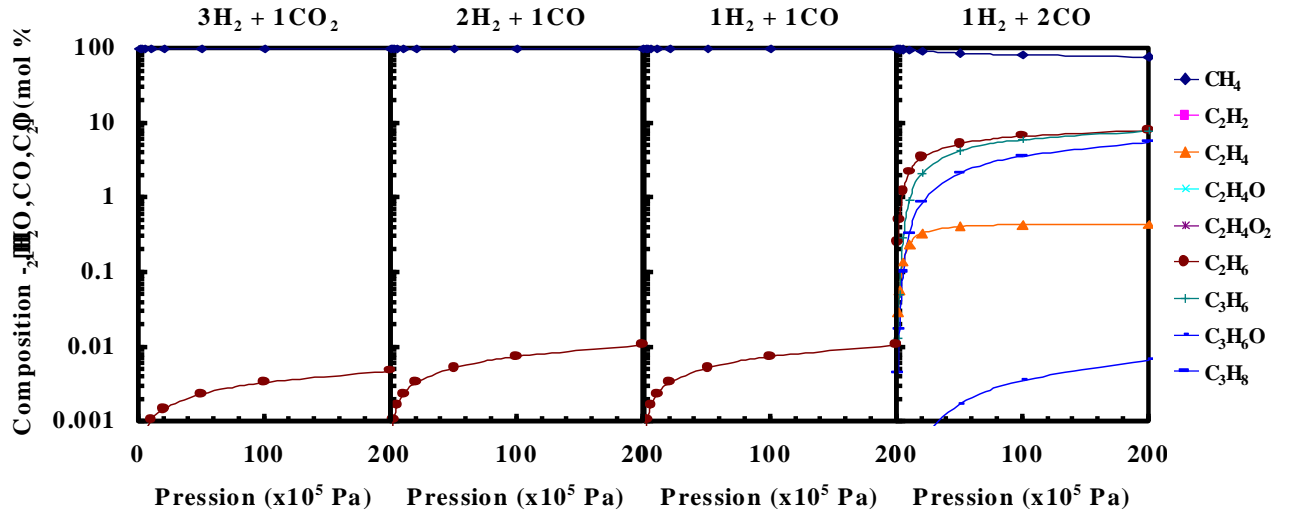


Figure 28. Evolution de la composition en fonction de la pression à 623 K.

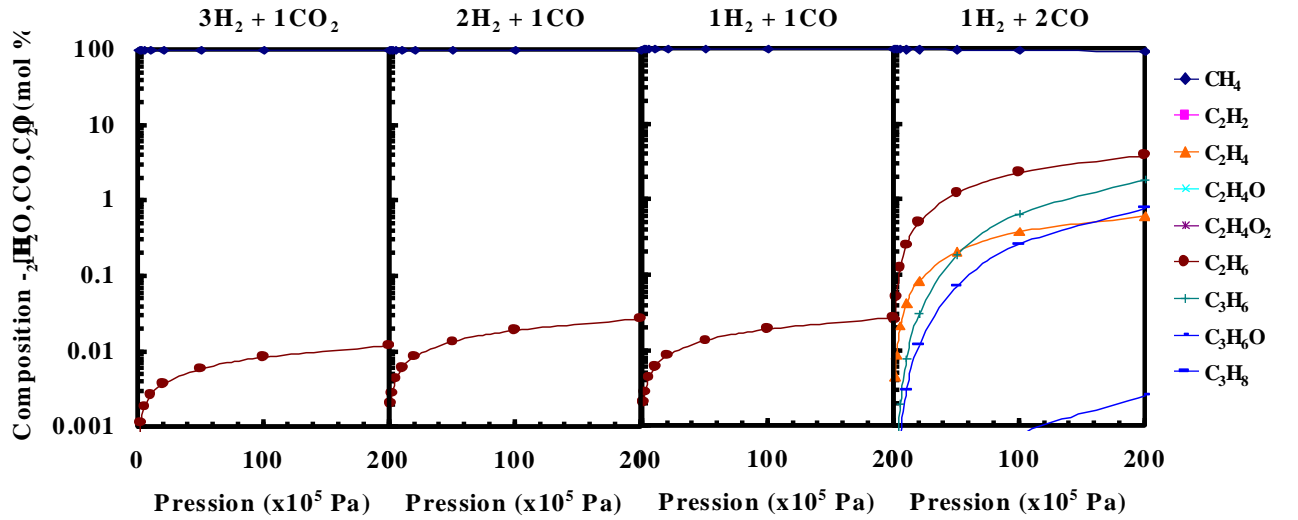


Figure 29. Evolution de la composition en fonction de la pression à 773 K.

Mélange : $Ar/H/C/O/e$

Après l'étude thermodynamique précédente, nous nous intéressons à l'influence des électrons, des espèces chargées et d'un gaz inerte sur une composition de type $Ar/H/C/O/e$.

L'étude de l'influence des électrons et des espèces chargées nous permettra d'accéder aux informations d'un plasma dans des conditions proches de celles du laboratoire, notamment en ce qui concerne les propriétés de thermodynamiques et de transport. L'utilisation d'un gaz inerte (Ar) dans le mélange $H/C/O$ nous permettra, en laboratoire, de réaliser des expériences à plus hautes pressions grâce aux propriétés électriques et d'abaissement du potentiel de l'argon.

Les espèces considérées sont : Ar , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , méthane, éthane, propane, n-butane, iso-butane, n-pentane, iso-pentane, néopentane, éthylène, propylène, acétone, formaldéhyde, acétaldéhyde, formique-acide, acétique-acide, méthanol, éthanol, acétylène. En ce qui concerne les espèces chargées nous considérons : e^- , Ar^+ , C^+ , CH^+ , CO^+ , CO_2^+ , H^+ .

Les mélanges étudiés sont : $2H_2+CO$ et H_2+2CO diluées respectivement dans 75 % et 50 % d'argon. Le premier mélange représente le ratio typique pour la production des oléfines, et le deuxième mélange est justifié par la faible sélectivité en méthane, ainsi que par la production d'autres hydrocarbures plus lourds.

L'évolution de la composition d'une décharge dans un mélange $Ar/H/C/O/e$ en fonction de la température est représentée sur les figures 30, 31 et 32. Sur ces figures nous nous intéressons particulièrement à l'influence de la pression sur la composition pour deux ratios stoechiométriques H_2/CO qui sont respectivement de 2 et de 0,5. Sur les figures 30 et 31 nous étudions l'influence du rapport $Ar/(H_2+CO)$ (75 % d'argon = $Ar/(H_2+CO)=3$) et sur la figure 32, 50 % d'argon = $Ar/(H_2+CO)=1$). Les résultats indiquent que la production des hydrocarbures est favorisée par l'augmentation de la pression et par l'absence d'hydrogène dans le mélange. La dilution en argon n'a pas une influence majeure sur la distribution des hydrocarbures. Du fait de leur faible concentration à basses températures, les électrons et les espèces chargées n'ont pas d'influence notable sur la distribution des hydrocarbures lourds.

Nous pouvons conclure que l'augmentation de la pression favorise la formation des hydrocarbures lourds à températures inférieures de 5000 K. Les électrons et les espèces chargées auront une influence majeure à plus haute température où leur population est plus importante. La dilution dans l'argon n'a pas d'influence notable sur la distribution des hydrocarbures et sur leur concentration.

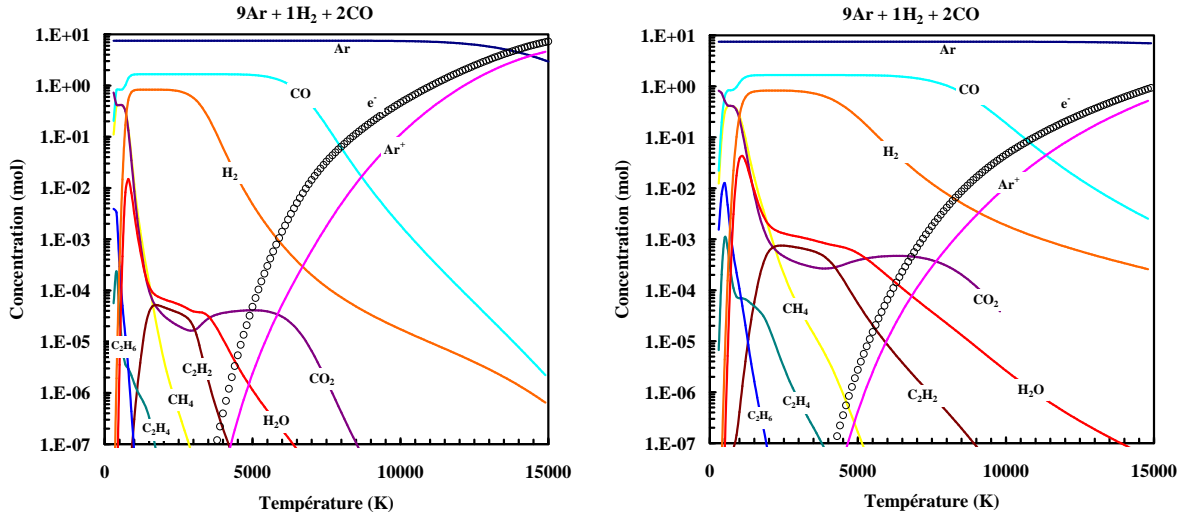


Figure 30. Evolution de la composition d'un mélange $9\text{Ar} + \text{H}_2 + 2\text{CO}$ en fonction de la température pour différentes valeurs de pression : 0,1MPa (à gauche) et 10MPa (à droite).

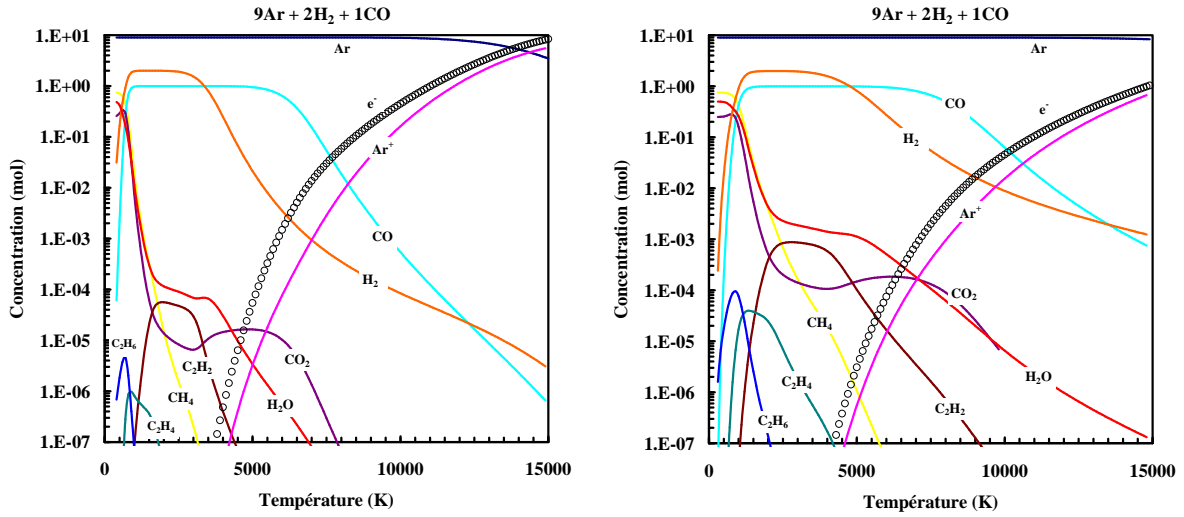


Figure 31. Evolution de la composition d'un mélange $9\text{Ar} + 2\text{H}_2 + \text{CO}$ en fonction de la température pour différentes valeurs de pression : 0,1MPa (à gauche) et 10MPa (à droite).

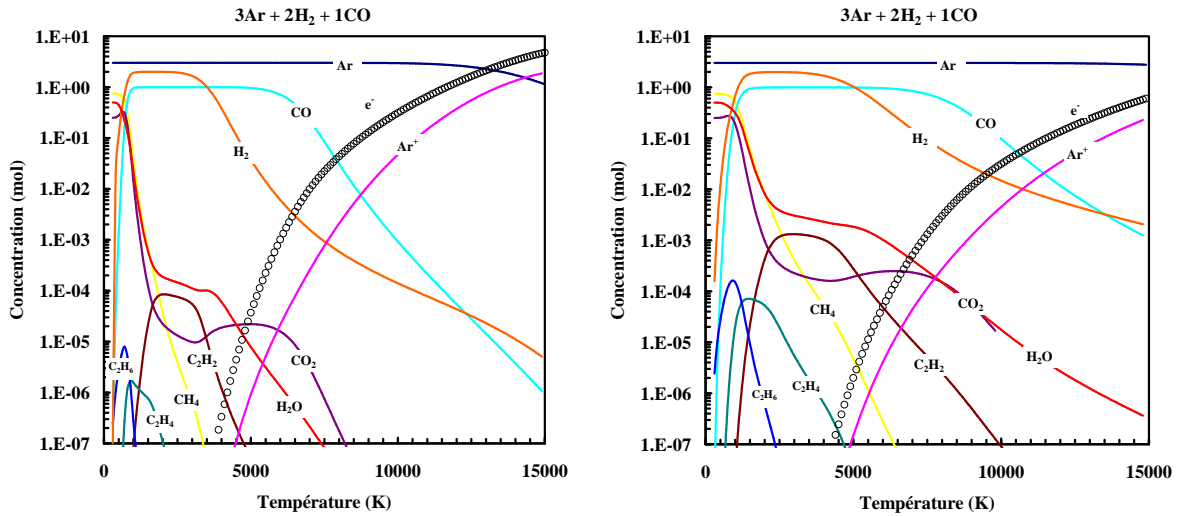


Figure 32. Evolution de la composition d'un mélange $3\text{Ar} + 2\text{H}_2 + \text{CO}$ en fonction de la température pour différentes valeurs de pression : 0,1MPa (à gauche) et 10MPa (à droite).

2.3 Propriétés thermodynamiques

2.3.1 Masse volumique

La densité d'un plasma est calculée par l'expression [90] :

$$\rho = \sum_{i=0}^N n_i m_i \quad (2.24)$$

Les graphiques ci-après présentent l'évolution de la masse volumique d'une décharge dans l'argon pur et dans l'hydrogène pur en fonction de la température électronique tout d'abord pour différents rapport T_e/T_h (figure 33), puis en fonction de différentes valeurs de pression (figure 34). Les valeurs obtenues sont en accord avec la littérature [74]. Le rapport T_e/T_h et la pression du gaz sont des fonctions croissantes de la masse volumique.

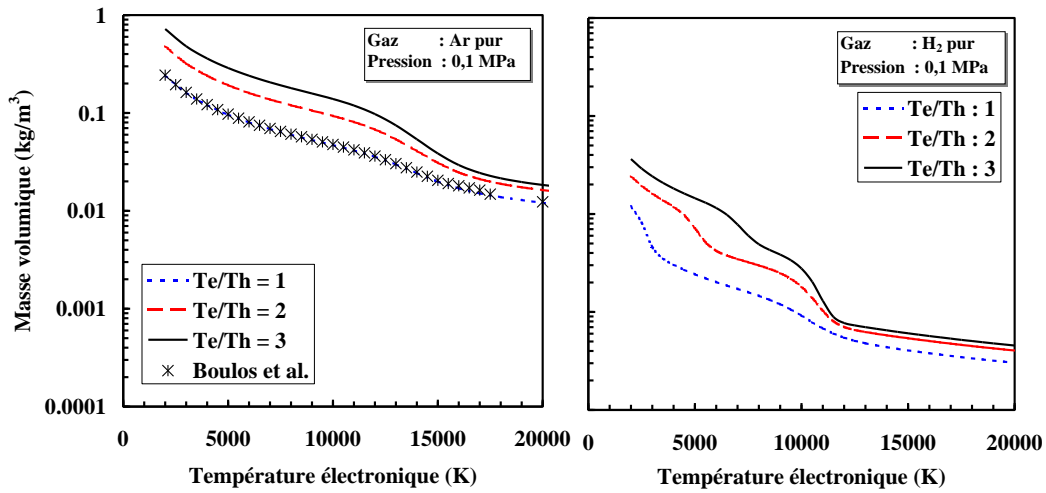


Figure 33. Evolution de la masse volumique de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différents rapports T_e/T_h (0,1 MPa).

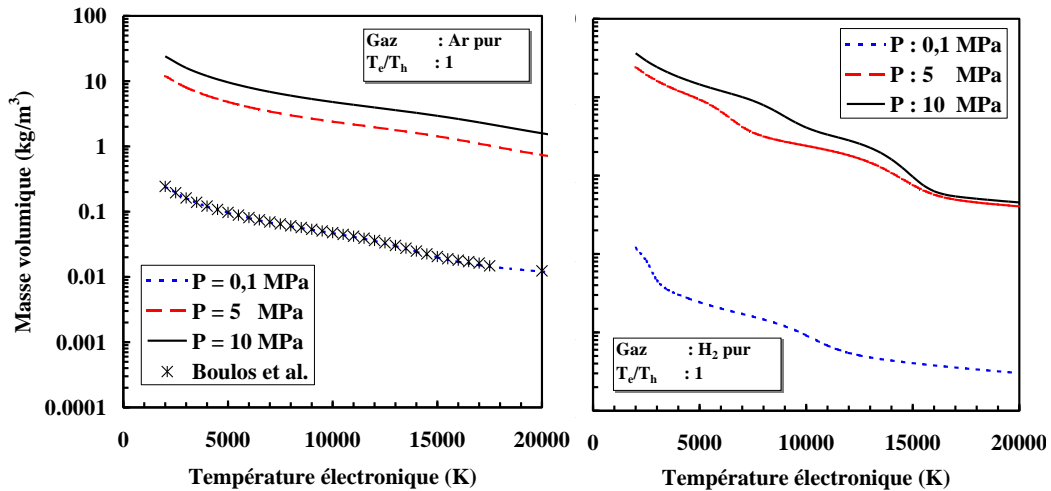


Figure 34. Evolution de la masse volumique de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.

2.3.2 Enthalpie

L'enthalpie spécifique du plasma $h=u+Pv$ est calculée à partir de la somme des contributions de translation, d'excitation et chimiques. Elle s'écrit sous la forme [90] :

$$h = h_{trans} + h_{excit} + h_{chem} \quad (2.25)$$

avec

$$h_{trans} = \frac{5}{2} \frac{k_B}{\rho} \left(n_e T_e + \sum_{i=1}^N n_i T_i \right) \quad (2.26)$$

$$h_{excit} = \frac{k_B}{\rho} \sum_{i=1}^N T_i^2 n_i \frac{\partial \ln Q_i}{\partial T_e} \quad (2.27)$$

$$h_{chem} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i (E_i - \delta E_i) \quad (2.28)$$

L'indice i dénote les différents ions et atomes présents dans le plasma tandis que l'indice e représente les électrons. L'indice Q_i correspond à la fonction de partition interne de l'espèce i . E_i et δE_i représentent l'énergie d'excitation (ionisation, dissociation...) et l'abaissement du potentiel de l'espèce i .

L'enthalpie du plasma est dominée à hautes températures par les contributions des enthalpies de translation et celles relatives aux processus chimiques. A faibles températures, la contribution de l'enthalpie d'excitation n'est plus négligeable à cause de la présence des particules lourdes. La température de particules lourdes domine le comportement de l'enthalpie.

Les graphiques suivants montrent l'évolution de l'enthalpie dans un plasma d'argon pur en fonction de la température électronique tout d'abord pour différents rapports T_e/T_h (figure 35), puis en fonction de différentes valeurs de pression (figure 36). Les valeurs obtenues sont en accord avec la littérature [74]. Nous pouvons constater que plus l'on s'écarte par rapport à l'équilibre, plus l'enthalpie diminue. Il en est de même avec l'augmentation de la pression.

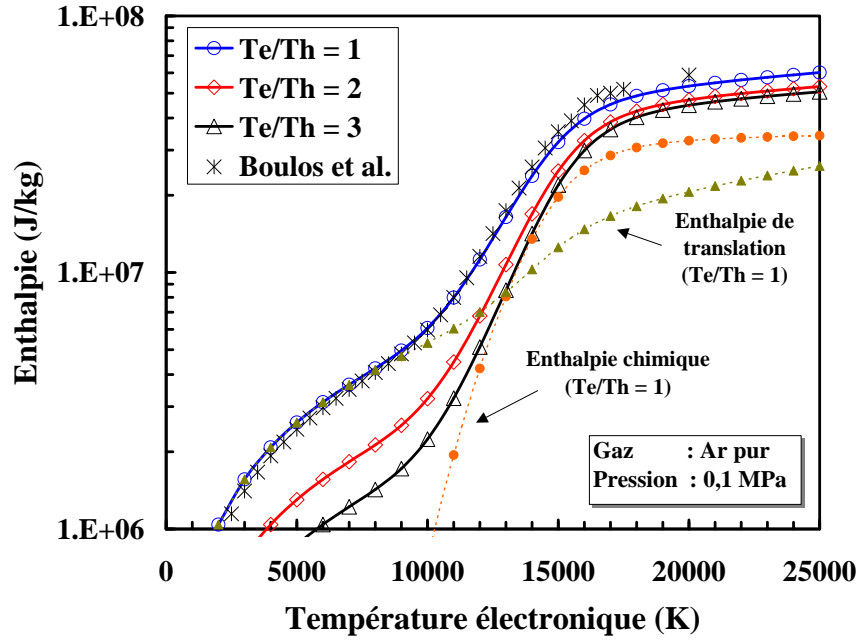


Figure 35. Evolution de l'enthalpie de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs des écarts par rapport à l'équilibre.

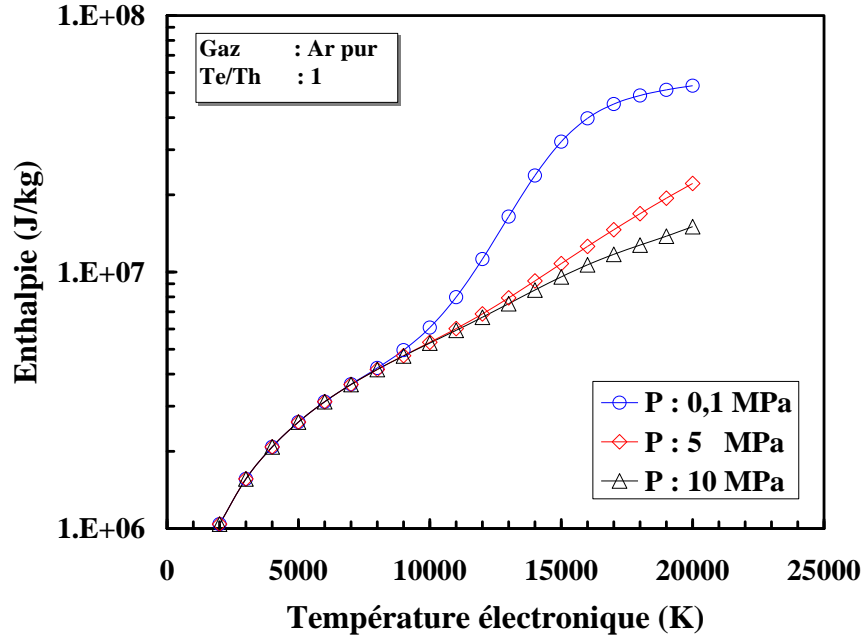


Figure 36. Evolution de l'enthalpie de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.

2.3.3 Chaleur spécifique à pression constante

Cette fonction permet d'estimer le taux de variation de l'enthalpie en fonction de la température à pression constante [76] :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = k_B \sum_{i=0}^N N_i \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q_{tot,i}}{\partial T^2} \right)_{P, N_i} + 2T \left(\frac{\partial \ln Q_{tot,i}}{\partial T} \right)_{P, N_i} \right] \quad (2.29)$$

La dépendance de la chaleur spécifique avec la température indique les différents niveaux d'ionisation et de dissociation du plasma.

Dans un plasma hors équilibre, la température d'excitation à l'origine de ces processus est celle des électrons [90].

Le graphique suivant présente le comportement de la chaleur spécifique en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du rapport T_e/T_h (θ) et pour une pression constante de 0,1 MPa.

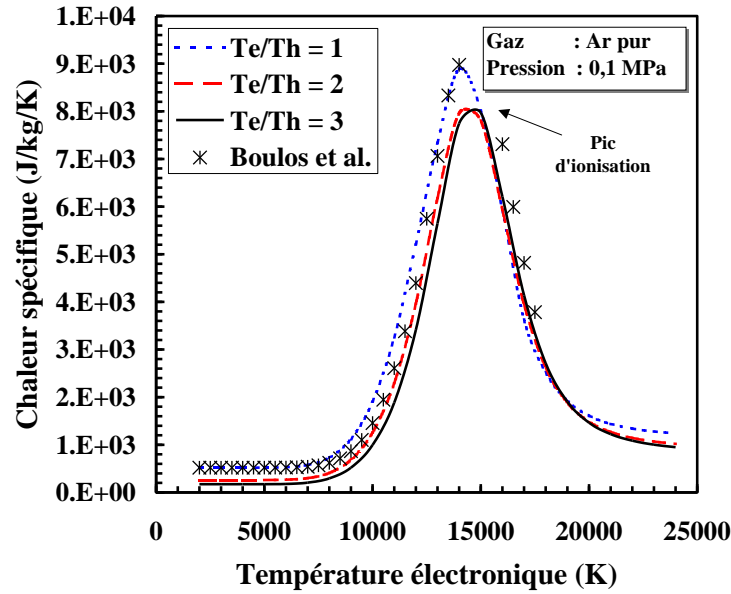


Figure 37. Evolution de la chaleur spécifique dans l'argon pur en fonction de la température électronique pour différents rapports T_e/T_h .

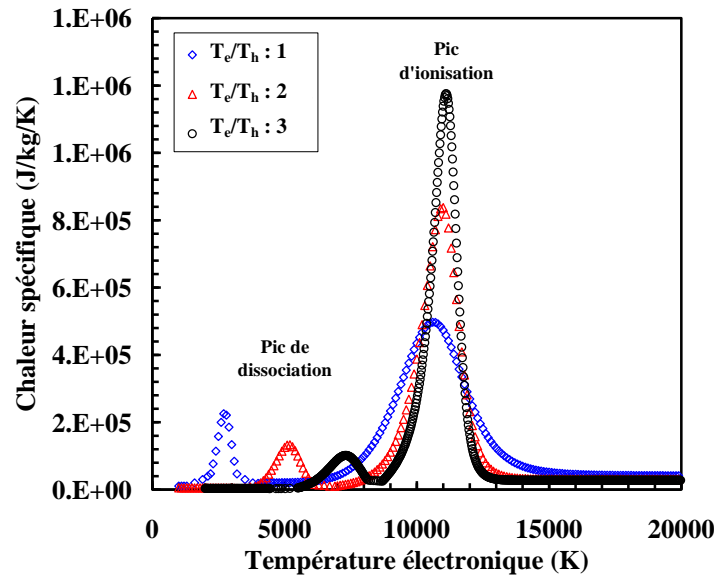


Figure 38. Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température électronique dans l'hydrogène pur pour différents rapports T_e/T_h (0,1 MPa).

Dans le cas de l'argon pur, on observe un pic à une température d'environ 15000 K. Il s'agit du pic d'ionisation de l'argon correspondant à son premier état d'excitation.

Dans les cas de molécules, tel que l'hydrogène, les pics à basses températures représentent la dissociation de la molécule alors qu'à plus hautes températures (~ 10000 K), les pics correspondent aux processus d'ionisation de l'atome H à son premier état d'excitation.

Boulos et al. [74] ont étudié l'influence de la pression sur le comportement de la chaleur spécifique en fonction de la température dans un plasma d'air. Ils ont pu observer que quand la pression augmente, les pics de dissociation et d'ionisation de l'oxygène et de l'azote sont déplacés vers de plus hautes températures.

De la même façon, nous avons étudié l'influence de la pression sur un plasma dans l'argon et dans l'hydrogène. On constate que, avec l'augmentation de la pression, les pics correspondant à l'ionisation de l'argon diminuent et se déplacent vers les plus hautes températures.

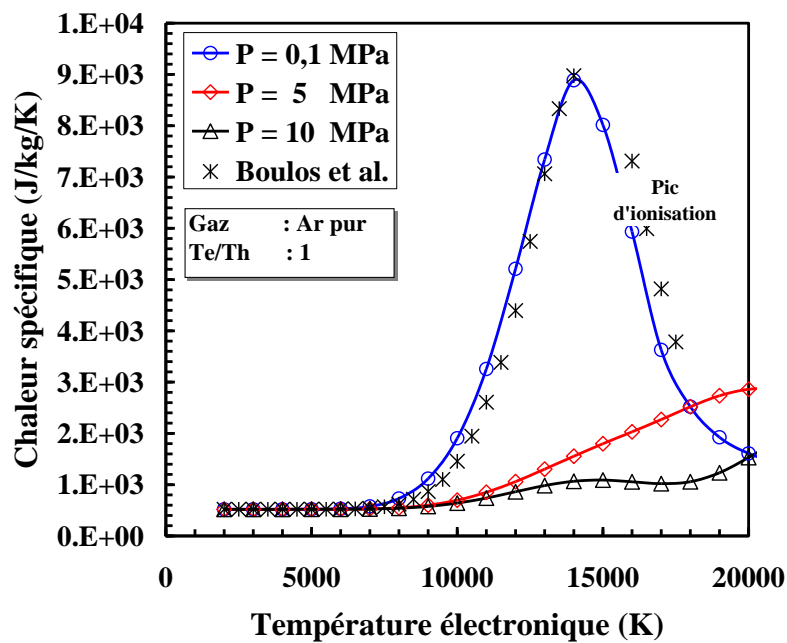


Figure 39. Evolution de la chaleur spécifique de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.

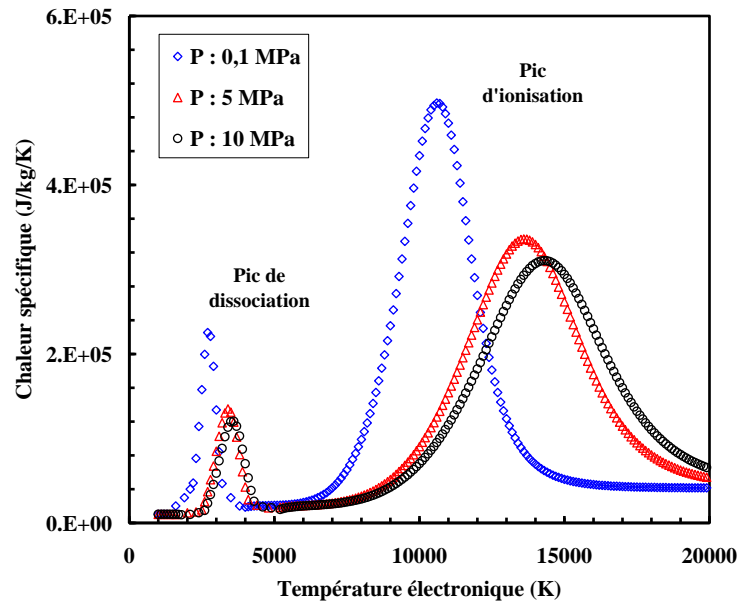


Figure 40. Evolution de la chaleur spécifique de l'hydrogène pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.

Nous pouvons expliquer le déplacement des réactions d'ionisation et de dissociation par la loi des gaz parfaits : $P = nk_B T$. En effet, pour une température donnée, lorsque la pression augmente le nombre de particules par unité de volume n augmente. Afin que les réactions chimiques d'ionisation et/ou de dissociation s'effectuent, l'énergie devrait être plus élevée ($E_{ion/diss \text{ des particules}} \approx n \times E_{ion/diss \text{ de la particule}}$). Par conséquent, ces réactions chimiques s'effectueront à une température plus élevée.

2.4 Coefficients de transport

L'étude théorique cinétique classique des coefficients de transport d'un plasma se fait à l'aide de l'équation intègro-différentielle de Boltzmann résolue, par exemple, par la méthode de Chapman – Enskog [91]. Cette théorie établie pour des gaz neutres sans énergie interne et non réactifs, doit être modifiée dans le cas des plasmas [91][92]. Pour être valables, les résultats devront être basés sur une résolution de l'équation de Boltzmann à « un ordre supérieur », pour tenir compte des réactions intervenant dans le plasma (ionisation, dissociation des molécules), de l'énergie d'ionisation et de l'énergie interne des particules. Nous avons utilisé la formulation de Devoto [93] comme la plupart des travaux cités dans la littérature et qui découpent les propriétés de transport des électrons des autres espèces du fait de la très faible masse des électrons par rapport à celle des autres espèces.

2.4.1 Intégrales de collision

Les propriétés de transport sont gouvernées par les collisions inter-particules. Elles sont présentées au travers des intégrales de collision [91][92] :

$$\bar{Q}^{(l,s)} = \frac{\bar{Q}^{(l,s)}}{\pi} = \frac{2(l+1)}{\pi(s+1)! \left[2l+1 - (-1)^l \right]} \times \int \exp(-X) X^{s+1} Q_{(\varepsilon)}^l dX \quad (2.30)$$

avec $X = \varepsilon k_B T$, où ε représente l'énergie relative des particules et $Q_{(\varepsilon)}^l$ la section efficace de transfert de quantité de mouvement. Le niveau d'approximation retenu, fixe le nombre de paires (l, s) à considérer, c'est-à-dire, le nombre d'intégrales de collision à calculer [91] [93].

L'obtention de ces intégrales se fait alors à travers deux méthodes [82] :

La première, intègre numériquement l'équation (2.30) (c'est en général le cas des collisions électron – neutre), dans le cas où la section efficace de transfert Q^l soit connue (expérimentalement ou théoriquement),

La deuxième consiste à déterminer $\bar{Q}^{(l,s)}$ par des tables, dans le cas où le potentiel d'interaction (lié directement à Q^l) est connu.

Cette dernière méthode a été retenue dans nos travaux. Nous utilisons les tables d'Aubret et al. [82] pour les espèces Ar et H₂, tandis que pour les autres nous utilisons les intégrales évaluées dans le modèle de Mason, Munn et Smith [94] et obtenues dans la base de données de Pateyron et al. [85].

2.4.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique mesure la capacité à conduire le courant électrique. Etant donné que la mobilité des électrons est bien supérieure à celle des ions, il est couramment admis que la conductivité électrique est d'origine électronique. Cependant, cette approche doit être

révisée si des espèces chimiques électronégatives sont présentes. En effet, ces dernières peuvent capturer l'ensemble des électrons par attachement et ce sont les ions positifs qui assurent le transport de la charge.

Nous définirons donc la conductivité électrique à partir de la 3^{ème} approximation de la méthode de Chapman - Enskog sous la forme [93] :

$$\sigma = \frac{3}{2} e^2 n_e^2 \sqrt{\frac{2\pi}{m_e k_B T}} \frac{D_h}{D_b} \quad (2.31)$$

Le ratio D_h/D_b est une fonction des intégrales de collision électrons – électrons, électrons - atomes et électrons – ions. Cette expression s'écrit :

$$\frac{D_h}{D_b} = \frac{q_{ej}^{11} q_{ej}^{22} - q_{ej}^{12} q_{ej}^{12}}{q_{ej}^{00} (q_{ej}^{11} q_{ej}^{22} - q_{ej}^{12} q_{ej}^{12}) + q_{ej}^{01} (q_{ej}^{12} q_{ej}^{02} - q_{ej}^{01} q_{ej}^{02}) + q_{ej}^{02} (q_{ej}^{01} q_{ej}^{12} - q_{ej}^{02} q_{ej}^{11})} \quad (2.32)$$

où les fonctions de type q_{ej}^{ls} intervenant dans les intégrales de collision sont écrites :

$$q_{ej}^{00} = 8\pi n_e \sum_{j=1}^N n_j \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} \quad (2.33)$$

$$q_{ej}^{01} = 8\pi n_e \sum_{j=1}^N n_j \left(\frac{5}{2} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - 3 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} \right) \quad (2.34)$$

$$q_{ej}^{02} = 8\pi n_e \sum_{j=1}^N n_j \left(\frac{35}{8} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - \frac{21}{2} \bar{\Omega}_{ej}^{(2,2)} + 6 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,3)} \right) \quad (2.35)$$

$$q_{ej}^{11} = 8\pi \sqrt{2} n_e^2 \bar{\Omega}_{ee}^{(2,2)} + 8\pi n_e \sum_{j=1}^N n_j \left(\frac{25}{4} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - 15 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + 12 \bar{\Omega}_{ee}^{(1,3)} \right) \quad (2.36)$$

$$q_{ej}^{12} = 8\pi \sqrt{2} n_e^2 \left(\bar{\Omega}_{ee}^{(2,2)} - \bar{\Omega}_{ee}^{(2,3)} \right) + 8\pi n_e \sum_{j=1}^N n_j \left(\frac{175}{16} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - \frac{315}{8} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + 57 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,3)} - 30 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,4)} \right) \quad (2.37)$$

$$q_{ej}^{22} = 8\pi \sqrt{2} n_e^2 \left(\bar{\Omega}_{ee}^{(2,2)} - 7 \bar{\Omega}_{ee}^{(2,3)} + 5 \bar{\Omega}_{ee}^{(2,4)} \right) + 8\pi n_e \sum_{j=1}^N n_j \left(\frac{1225}{64} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - \frac{735}{8} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + \frac{399}{2} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,3)} - 210 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,4)} + 90 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,5)} \right) \quad (2.38)$$

2.4.3 Conductivité thermique

Dans la méthode de résolution de l'équation de Boltzmann donnée par Chapman-Enskog, les interactions considérées sont des collisions élastiques. En utilisant cette méthode, nous pouvons calculer deux composantes de la conductivité thermique qui rendent compte du transfert de l'énergie cinétique à travers les collisions élastiques. Ce sont donc les

conductivités thermiques de translation qui sont dues respectivement aux particules lourdes (κ_{tr}^h) et aux électrons (κ_{tr}^e).

En présence de molécules polyatomiques, il faut considérer les états d'excitation des molécules. Nous faisons intervenir la conductivité thermique interne (κ_{int}), qui traduit les échanges d'énergie entre les degrés de liberté comme par exemple la vibration et la rotation des molécules.

Il faut également prendre en compte le transport de l'énergie dû à l'existence de réactions inélastiques, qui font intervenir échanges énergétiques importants. Nous introduisons ainsi la conductivité thermique de réaction (κ_{reac}).

La conductivité thermique totale s'écrit donc :

$$\kappa = \kappa_{tr}^h + \kappa_{tr}^e + \kappa_{reac} + \kappa_{int} \quad (2.39)$$

2.4.3.1 Conductivité thermique de translation des particules lourdes

L'expression de la conductivité thermique des particules lourdes est obtenue par une approximation à l'ordre 2 de la méthode de Chapman-Enskog [95] :

$$\kappa_{tr}^h = 4 \frac{\begin{vmatrix} L_{11} & & \dots & L_{1N} & x_1 \\ & \ddots & & & \dots \\ \vdots & & L_{ii} & & \dots \\ L_{N1} & \dots & \dots & L_{NN} & x_N \\ x_1 & \dots & \dots & x_N & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} L_{11} & \dots & L_{1N} \\ & L_{22} & \\ \dots & & L_{ii} & \dots \\ L_{N1} & \dots & L_{NN} \end{vmatrix}} \quad (2.40)$$

où les coefficients L_{ij} ont pour expression :

$$L_{ij} = \begin{cases} -4 \frac{x_i^2}{K_{ii}} - \sum_{k=1}^N \left(\frac{2x_i x_k}{K_{ik}} \cdot \frac{1}{(m_i + m_k)^2} \cdot \frac{1}{A_{ik}^*} \cdot \left[\frac{15}{2} m_i^2 + \frac{25}{4} m_k^2 - m_k^2 B_{ik}^* + 4m_i m_k A_{ik}^* \right] \right) & \text{si } i = j \\ \frac{2x_i x_j}{K_{ij}} \cdot \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2} \cdot \frac{1}{A_{ij}^*} \cdot \left[\frac{55}{4} - 3B_{ij}^* - 4A_{ij}^* \right] & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (2.41)$$

avec

$$A_{ij}^* = \frac{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \text{ et } B_{ij}^* = \frac{5\bar{\Omega}_{ij}^{(1,2)} - \bar{\Omega}_{ij}^{(1,3)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad (2.42)$$

Dans le cas d'un gaz pur et d'un mélange binaire, les expressions précédentes se réduisent à :

$$\kappa_{ij} = 8,3224 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{T_h}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \left(\frac{m_i + m_j}{2m_i m_j} \right)^{1/2} \text{ et } \kappa_{ii} = \frac{8,3224 \times 10^{-2}}{\bar{\kappa}_{ij}^{(2,2)}} \sqrt{\frac{T_h}{m_i}} \quad (2.43)$$

Le mouvement de translation des particules lourdes décrit par κ_{tr}^h est indépendant des propriétés des électrons ($T=T_h$). En effet, après un choc entre un électron et une particule lourde, la quantité de mouvement et la vitesse de cette dernière demeure pratiquement inchangée. En conséquence, les collisions électron-particule lourdes n'auront pas d'effet important sur la fonction de distribution des particules lourdes [76].

2.4.3.2 Conductivité thermique de translation des électrons

La conductivité thermique de translation κ_{tr}^e est obtenue par approximation à l'ordre 3 de la méthode de Chapman – Enskog :

$$\kappa_{tr}^e = \frac{75}{8} n_e^2 k_B \sqrt{\frac{2\pi k_B T_e}{m_e}} \frac{q_{ej}^{22}}{q_{ej}^{11} q_{ej}^{22} - (q_{ej}^{12})^2} \quad (2.44)$$

Les fonctions q_{ej}^{11} , q_{ej}^{12} et q_{ej}^{22} sont définies respectivement par les équations (2.36), (2.37), et (2.38).

2.4.3.3 Conductivité thermique de réaction

La conductivité thermique de réaction représente le transport d'énergie par dissociation et recombinaison des molécules ou par ionisation des espèces. La chaleur peut alors être transportée soit par collision élastique soit sous forme d'enthalpie chimique. En effet, à hautes températures, les particules présentes s'ionisent, se dissocient et réagissent chimiquement, contribuant ainsi au transfert d'énergie.

Dans les régions chaudes, une molécule se dissocie en atomes, ces derniers peuvent alors diffuser vers les régions froides et s'y recombinaison libérant ainsi leur enthalpie de recombinaison. La nouvelle molécule formée peut donc de nouveau diffuser vers les régions chaudes. Par conséquent, une diffusion continue s'installe entre les régions chaudes et les régions froides du plasma. La diffusion des électrons est opposée à celles des molécules.

Les auteurs Butler et Brokaw [96] ont montré que la symétrie des coefficients de diffusion binaire ($D_{ij}=D_{ji}$) ne peut s'effectuer qu'au premier ordre de la méthode de Chapman-Enskog. La conductivité thermique de réaction tirée de leur théorie et étendue au cas d'un gaz partiellement ionisé, s'écrit donc :

$$\kappa_{reac} = -\frac{1}{RT_e T_h} \times \frac{\begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1v} & \Delta H_1 \\ \dots & A_{ii} & A_{ij} & \dots \\ A_{v1} & \dots & A_{vv} & \Delta H_v \\ \Delta H_1 & \dots & \Delta H_v & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1v} \\ \dots & A_{ii} & \dots \\ A_{v1} & \dots & A_{vv} \end{vmatrix}} \quad (2.45)$$

avec

$$A_{ij} = A_{ji} = \sum \sum \left(\frac{RT_e}{PD_{kl}} \right) x_i x_k \left[\frac{a_{jk}}{x_k} - \frac{a_{jl}}{x_l} \right] \times \left[\frac{a_{jk}}{x_k} - \frac{a_{jl}}{x_l} \right] \quad (2.46)$$

- A_{ij} : coefficients stœchiométriques de l'espèce k dans la $j^{\text{ème}}$ réaction
- v : Nombre de réactions chimiques et μ le nombre d'espèces considérées
- a_{ij} : Coefficients stœchiométriques de l'espèce k dans la $j^{\text{ème}}$ réaction
- x_k : Fraction molaire de l'espèce k
- D_{kl} : Coefficient de diffusion binaire entre les espèces k et l
- ΔH_i : Enthalpie de la réaction i

2.4.3.4 Conductivité thermique interne

La conductivité thermique interne représente la libération ou le stockage d'énergie sous forme d'énergie potentielle, le transport par excitation ou la désexcitation des molécules sur des niveaux de rotation et de vibration liée à l'existence des degrés internes de vibration et de rotation des particules constituant le gaz. Elle est nulle dans le cas de mélange ne contenant pas de molécules.

En appliquant à notre mélange la théorie de Hückel établie pour un gaz pur, nous pouvons écrire la conductivité thermique interne en fonction des conductivités internes de tous les constituants $(\kappa_{\text{int}})_i$ et des coefficients de diffusion mutuels. Au premier ordre d'approximation de la méthode Chapman-Enskog, nous obtenons [90][97] :

$$\kappa_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \frac{\kappa_{\text{int},i}}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{D_{ii}}{D_{ij}} \frac{x_j}{x_i}} \quad (2.47)$$

$$\kappa_{\text{int},i} = \frac{PD_{ii}}{RT_h} \left(C_{P,i} - \frac{5}{2} R \right) = PD_{ii} \left[2 \frac{\partial \log Q_{\text{int},i}}{\partial T} + T \frac{\partial^2 Q_{\text{int},i}}{\partial T^2} \right] \quad (2.48)$$

2.4.4 Viscosité

La viscosité η est reliée au transport de la quantité de mouvement et reste indépendant des propriétés électroniques ($\eta = \eta_e + \eta_h \approx \eta_h$). Pour un mélange complexe faisant intervenir plus de deux espèces, la viscosité peut se calculer à la première approximation de la méthode de Chapman – Enskog sous sa forme réduite [95] :

$$\eta = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\frac{x_i^2}{\eta_i} + 1.385 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N x_i x_k \frac{k_B T_h}{P m_i D_{ik}}} \quad (2.49)$$

expressions où intervient la pression du milieu, la température cinétique des particules lourdes et la fraction molaire (x) de l'espèce i , le coefficient de diffusion binaire entre deux espèces (D_{ij}) et la viscosité de l'espèce i dans son état pur (η_i) qui s'écrit :

$$\eta_i = \frac{5}{16} \sqrt{P k_B T_h m_i} \frac{1}{\bar{\Omega}_{ii}^{(2,2)}} \quad (2.50)$$

3.4.5 Coefficient de Diffusion

Le flux de diffusion d'une espèce est fonction des coefficients de diffusion binaires D_{ij} et de diffusion thermique D_{iT} . Dans le cadre de la méthode générale, ces coefficients sont définis par des expressions complexes. En première approximation, le coefficient de diffusion binaire entre deux espèces s'écrit [90][95] :

$$D_{ij}^{bin} = \frac{3}{8} \frac{1}{P \bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \sqrt{\frac{\pi (k_B T)^3}{2\mu}} \quad (2.51)$$

- $\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}$: Intégrale de collision entre les espèces i et j à la première approximation
 μ : Masse réduite entre les espèces i et j qui est égale à $m_i m_j / (m_i + m_j)$

Les D_{ij} varient en sens inverse de la pression.

La diffusion dépend des paramètres suivants :

$$D \approx \frac{1}{P \times Q} \sqrt{T^3 / m} \approx 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

A partir des diffusions binaires, la diffusion totale d'un mélange peut se calculer :

$$D_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^N x_k m_k}{m_j} \times \frac{|K_{ji}| - |K_{ii}|}{|K|} \quad (2.52)$$

avec

$$K_{ij} = \begin{cases} \frac{x_i}{D_{ij}^{bin}} + \frac{m_j}{m_i} \sum_{k=1}^N \frac{x_k}{D_{ik}^{bin}} & \text{pour } i \neq j \\ 0 & \text{pour } i = j \end{cases} \quad (2.53)$$

$|K_{ij}|$ représente le sous-déterminant de la matrice K construite en éliminant la $i^{\text{ème}}$ colonne et la $j^{\text{ème}}$ ligne. Il sera multiplié par $(-1)^{j+i}$.

2.4.5. Résultats

2.4.5.1 Mélanges non- réactifs

La figure 41 présente l'évolution de la conductivité électrique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression. Tout d'abord nous constatons que la variation de la valeur de la conductivité électrique sous l'influence de la pression est négligeable. Cet effet est observé aussi bien dans l'argon que dans l'hydrogène.

La figure 42 indique l'évolution de la conductivité thermique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) en fonction de la température électronique et la pression. Nous constatons que l'augmentation de la pression agit sur les processus chimiques d'ionisation (argon et hydrogène) et de dissociation (hydrogène). En effet, les processus d'ionisation et de dissociation se réalisent à des températures électroniques plus élevées, ce qui signifie que la chaleur produite par les processus chimiques dans le gaz plasmagène est difficilement conduite à hautes pressions.

Le changement du comportement de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) est représenté sur la figure 43 pour différentes valeurs de pression, et sur la figure 44 pour différentes valeurs du rapport T_e/T_h . Nous remarquons que l'influence de la pression sur la viscosité est négligeable pour $T_e < 9000$ K dans le cas de l'argon et pour $T_e < 4000$ K dans le cas de l'hydrogène. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à basses températures les particules neutres gouvernent le comportement du plasma. Le comportement de la viscosité change dès que les processus chimiques s'initient (ionisation pour l'argon et dissociation pour l'hydrogène). Ainsi, le comportement du plasma est gouverné par les particules chargées et les électrons. En revanche, l'influence du rapport T_e/T_h est importante à basses températures et devient négligeable à températures élevées.

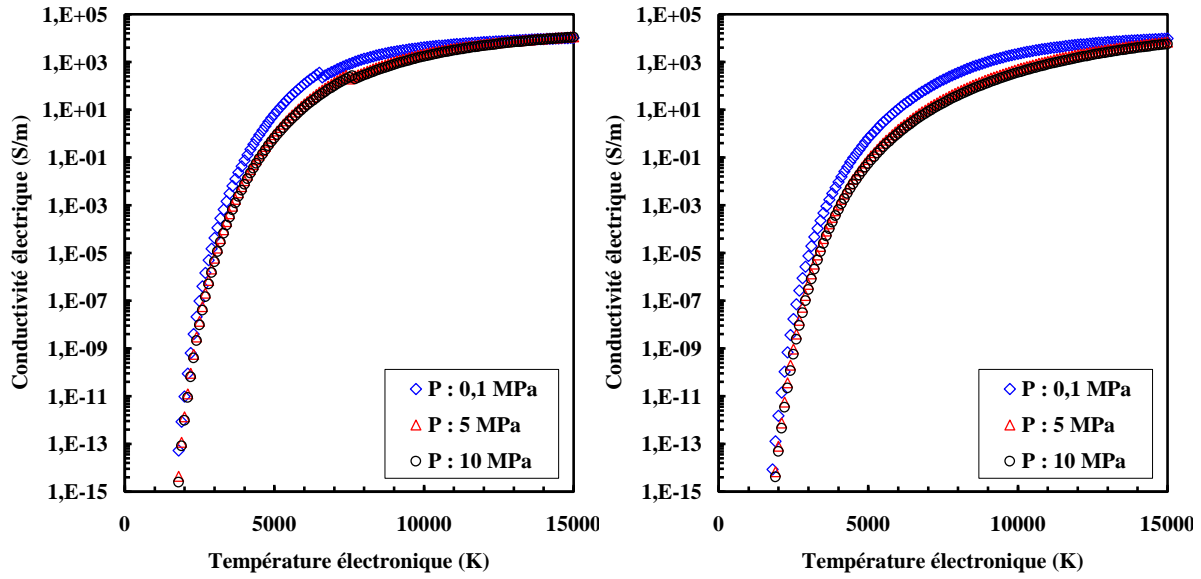


Figure 41. Evolution de la conductivité électrique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.

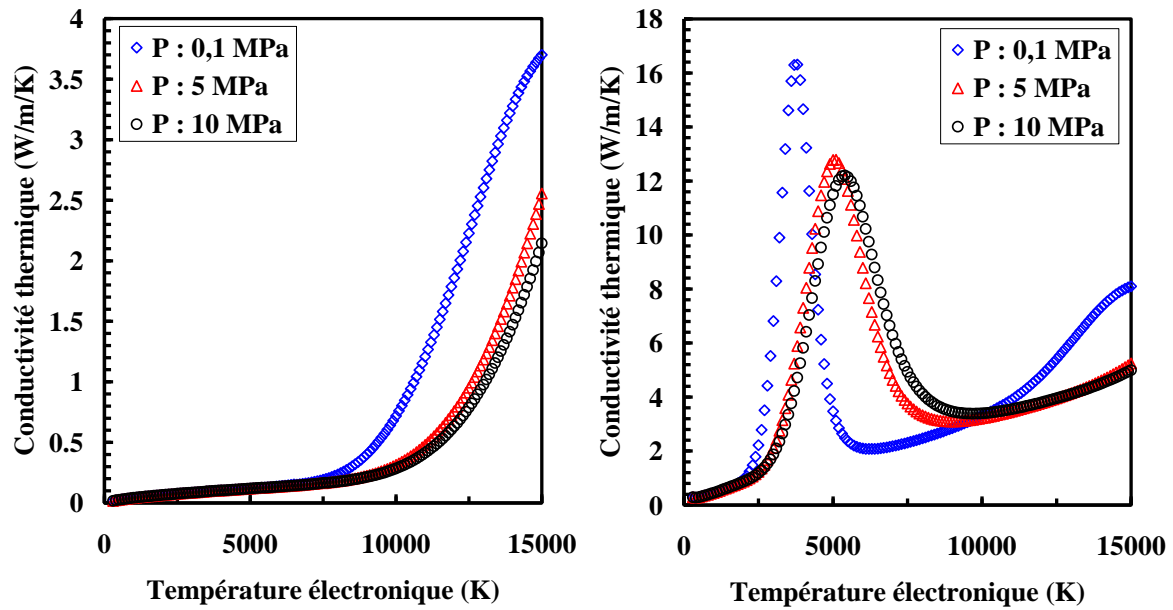


Figure 42. Evolution de la conductivité thermique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.

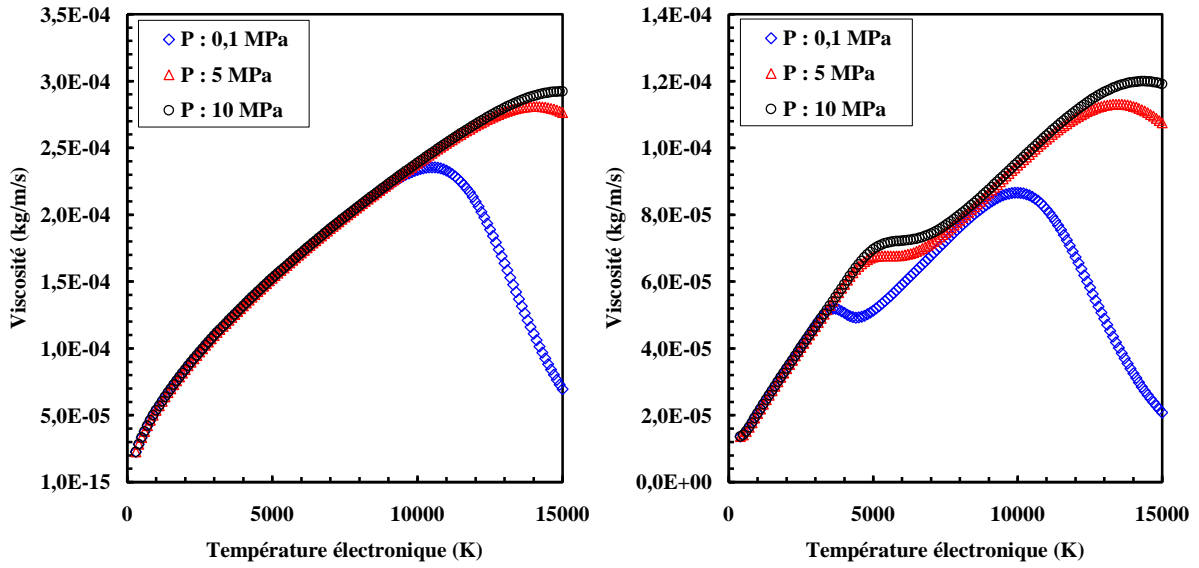


Figure 43. Evolution de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) pour différentes valeurs de pression.

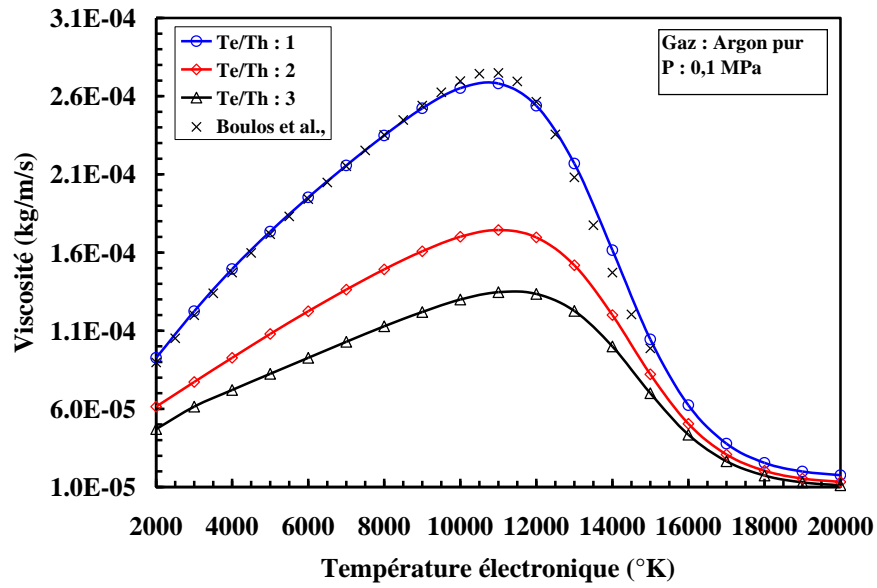


Figure 44. Evolution de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans l'argon pur pour différentes valeurs du rapport T_e/T_h .

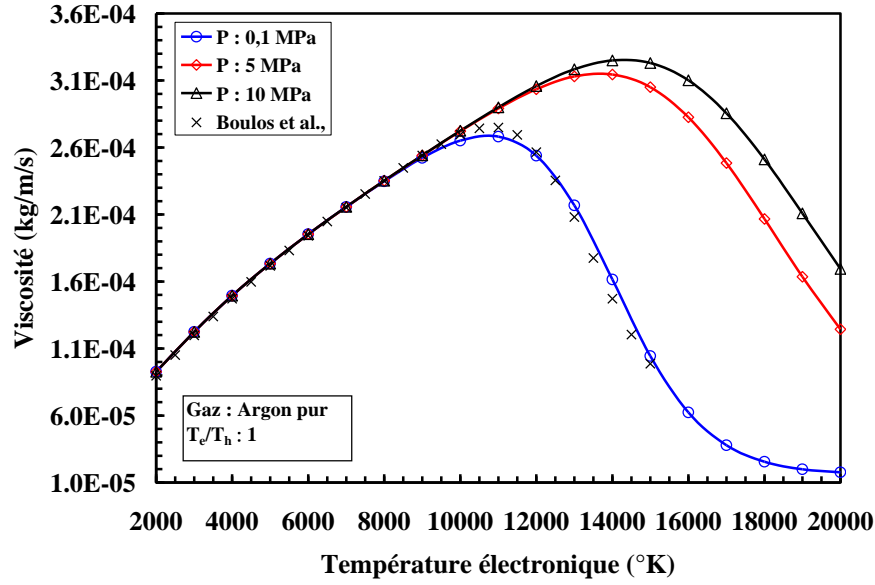


Figure 45. Evolution de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans l'argon pur pour différentes valeurs de pression.

2.4.5.2 Mélange Ar/H/C/O/e

L'évolution de la chaleur spécifique de la réaction $9\text{Ar} + 1\text{H}_2 + 2\text{CO}$ (à gauche) et de la réaction $9\text{Ar} + 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ (à droite) en fonction de la température électronique et de la pression (0,1, 5 et 10 MPa) est représentée sur la figure 46. Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas des gaz non-réactifs, l'augmentation de la pression a une influence majeure sur les pics représentant les processus chimiques de dissociation et d'ionisation (cf. section 2.3.3). Nous avons pu constater que ce phénomène, également observé dans le cas d'un mélange réactif, reste indépendant du ratio du mélange utilisé.

La figure 47 représente la variation de la conductivité électrique dans un mélange Ar/H/C/O/e en fonction de la température électronique pour trois valeurs de pression et pour deux ratios stœchiométriques de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite). Nous remarquons que cette variation décroît avec l'augmentation de la pression pour $T_e > 4000$ K, alors qu'elle devient négligeable pour $T_e > 12500$ K. Notons que cette variation est indépendante du ratio du mélange.

L'évolution de la viscosité du mélange étudiée sous les mêmes conditions que précédemment, est indiquée sur la figure 48. Le résultat de l'étude montre que l'évolution de la viscosité pour $T_e < 10000$ K est négligeable par rapport à l'augmentation de la pression et qu'elle reste indépendante du ratio du mélange quelle que soit la température. En revanche, pour des températures supérieures à 10000 K, la faible concentration des particules lourdes dues aux processus d'ionisation diminue la viscosité du plasma. A plus hautes pressions, l'augmentation de la concentration de particules lourdes (comme nous l'avons vu également dans la section 2.2.4) agit sur les processus chimiques d'ionisation et de dissociation

(cf. section 2.3.3) qui ont lieu à des températures plus élevées. Ceci explique le fait que la valeur de la viscosité est maximale à des températures plus élevées et à plus hautes pression. Nous observons sur la figure 49 la variation de la conductivité thermique en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression. Ce graphique nous explique que le mélange riche en hydrogène (graphique de droite) a besoin de plus d'énergie pour dissocier la molécule d'hydrogène que le mélange riche en CO (graphique à gauche).

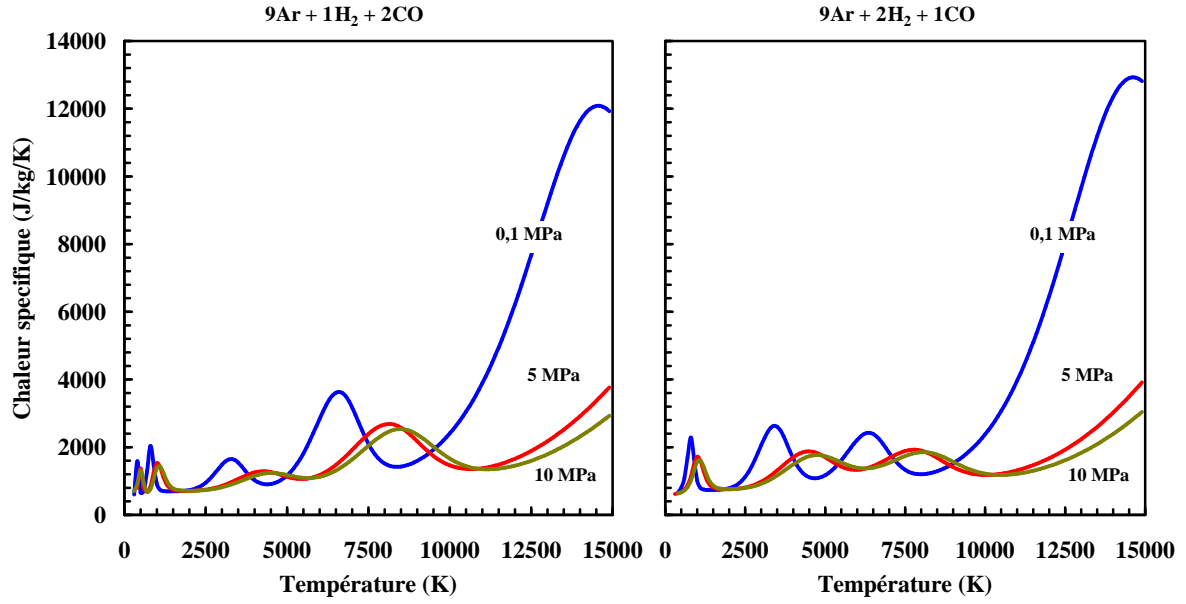


Figure 46. Evolution de la chaleur spécifique d'une décharge dans un mélange Ar/H/C/O/e en fonction de la température électronique pour à trois valeurs de pression et deux ratios stœchiométriques H_2/CO de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite).

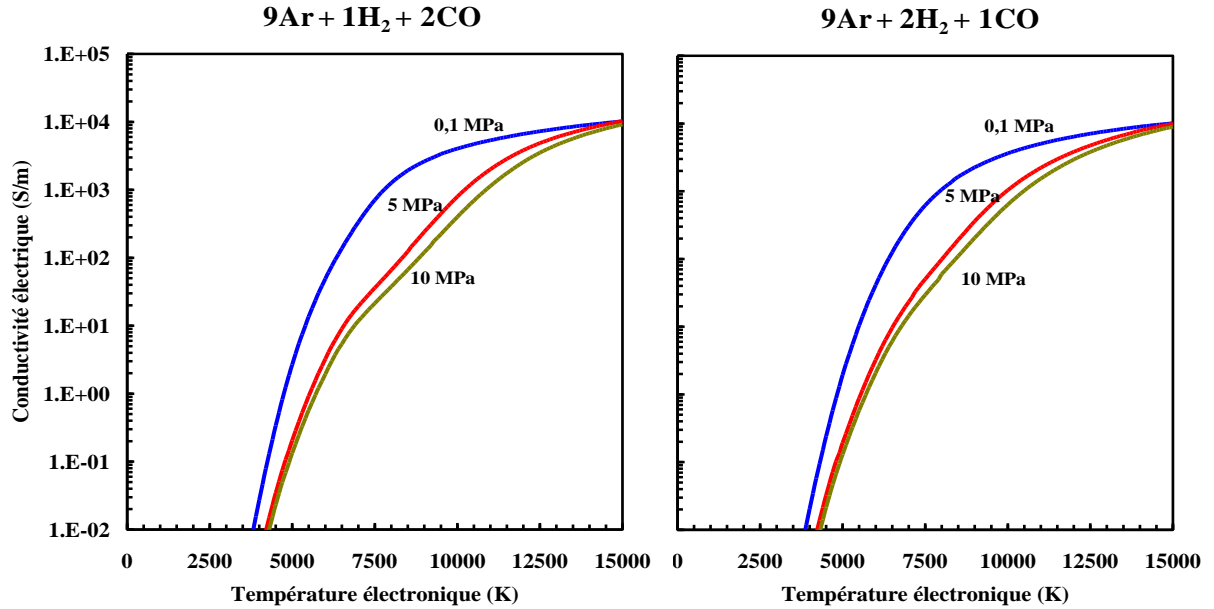


Figure 47. Evolution de la conductivité électrique d'une décharge dans un mélange Ar/H/C/O/e en fonction de la température électronique pour trois valeurs de pression et deux ratios stœchiométriques H_2/CO de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite).

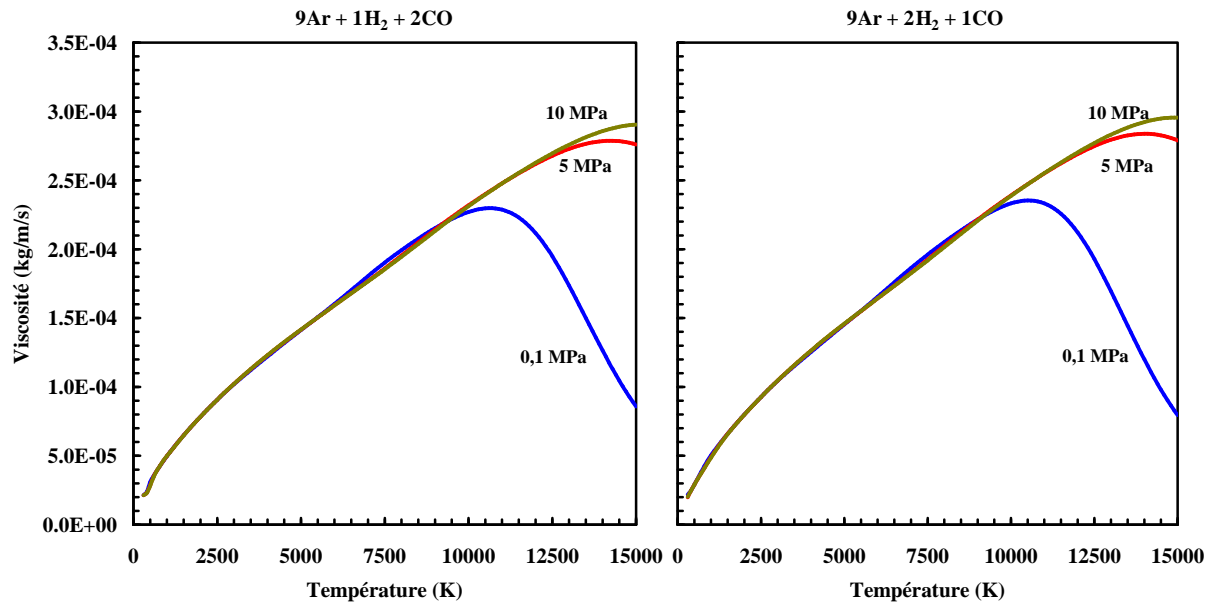


Figure 48. Evolution de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans un mélange Ar/H₂/C/O/e pour trois valeurs de pression et deux ratios stœchiométriques H₂/CO de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite).

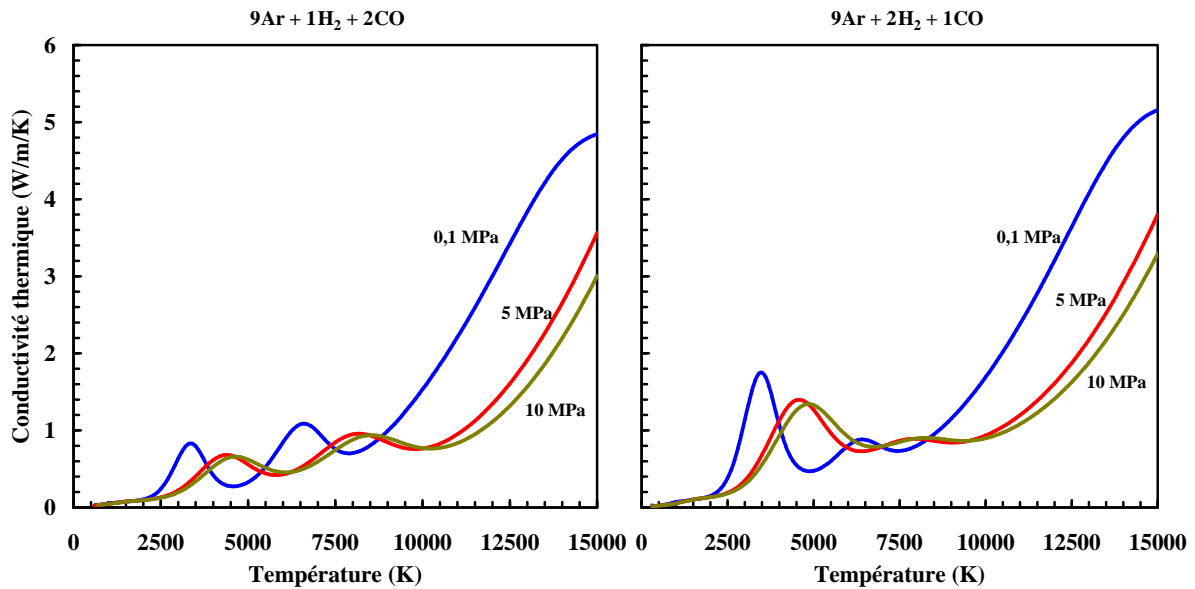


Figure 49. Evolution de la conductivité thermique d'une décharge dans un mélange Ar/H₂/C/O/e en fonction de la température électronique pour trois valeurs de pression et deux ratios stœchiométriques H₂/CO de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite).

2.5 Terme d'échange d'énergie par collisions élastiques

Le terme d'échange d'énergie entre les électrons et les particules lourdes est dû aux collisions élastiques. Nous avons retenu l'approche utilisée par Chang *et al.* [98], Biberman *et al.* [99], et Charrada *et al.* [100]. Ce terme s'écrit :

$$Q_{e-h}^{elastique} = 3k_B n_e \sum_{j=1}^N \frac{m_e}{m_j} \bar{\nu}_{e-j} (T_e - T_h) \quad (2.54)$$

Dans cette expression, $\bar{\nu}_{e-j}$ correspond au taux moyen de la fréquence de collision entre électrons-ions et électrons-neutres qui est déterminé par la somme de deux fréquences de collision pour $\bar{\nu}_{e-i}$ et pour $\bar{\nu}_{e-n}$:

$$\bar{\nu}_{e-i} = \frac{e^4 n_e \log \Lambda}{12\pi\epsilon_0^2 \sqrt{2\pi m_e k_B^3 T_e^3}} \quad (2.55)$$

$$\bar{\nu}_{e-n} = n_a \langle Q_{en} \rangle \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \quad (2.56)$$

Dans l'argon, la valeur de la section efficace de collision électron - neutre, $\langle Q_{en} \rangle$, est calculée par la relation semi - empirique donnée par Beulens *et al.* [101] :

$$\langle Q_{en} \rangle = 2.8 \times 10^{-24} T_e - 4.1 \times 10^{-34} T_e^3 - 3 \times 10^{-21} \quad (\text{en m}^2) \quad (2.57)$$

Le logarithme Columbien⁹ ($\log \Lambda$) utilisé dans l'équation (2.55) s'écrit :

$$\log \Lambda = \log \left[6\sqrt{2\pi} \left(\frac{\epsilon_0 k_B}{e^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{T_e^3}{n_e}} \right] \quad (2.58)$$

La valeur du logarithme columbien peut avoir une influence majeure sur le calcul de la température dans le cas des plasmas à haute - densité et faible température [102]. Dans notre cas d'étude, nous prenons en compte la contribution de ce terme. En effet, notre choix est justifié par nos conditions de très haute pression ($P \gg 10^5$ Pa) et de faibles températures (T_h) qui ont pour ordre de grandeur celle de la température ambiante, ce qui approche notre plasma d'un état « dense » (ou proche de l'idéalité) et qui a été constaté également dans l'étude paramétrique réalisée dans la section 1.2.5 du chapitre 1.

⁹ Il précise l'importance des collisions lointaines entre deux espèces α et β , par rapport aux collisions proches.

2.6 Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la modélisation de la composition, des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport d'un plasma à très haute pression en fonction des écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique.

Nous avons évalué les écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique en considérant les électrons et les particules lourdes comme deux fluides indépendants caractérisés par deux températures : T_e et T_h . Dans notre modèle, nous avons introduit le facteur de correction de la pression ΔP pour des gaz réels. Pour le cas non réactif, la composition du plasma à 2-températures a été obtenue par la méthode cinétique. Pour les systèmes complexes C/H/O (cas réactif), nous avons calculé la composition d'équilibre par une approche thermodynamique.

Les résultats ont principalement visé à évaluer l'influence la pression et des écarts par rapports à l'équilibre sur la composition dans les cas non réactif (Ar , H_2 , N_2) puis réactif (H_2/CO et $Ar/C/H/O$). Dans le cas non réactif, nous avons constaté d'une part l'influence croissante de la pression sur la densité d'atomes et des électrons et d'autre part, que l'augmentation de la pression favorise l'équilibre thermodynamique à plus basse température (équilibre supposé atteint vers $n_e > 10^{23}$). Nous avons constaté également que le comportement des espèces varie peu avec l'écartement par rapport à l'équilibre thermodynamique. En revanche, dans le cas des molécules, le comportement des espèces varie considérablement avec les rapports T_e/T_h . Les processus d'ionisation sont accentués par l'augmentation de la température de particules lourdes. Pour des rapports T_e/T_h élevés, la dissociation de la molécule est affectée par l'absence d'électrons à basse température, ce qui déplace le processus chimique dissociatif vers les plus hautes températures. Nous avons constaté que la densité des espèces est encore une fonction croissante de la pression et que l'augmentation de celle-ci a favorisée encore l'ETL. En effet, à haute pression, quand la densité de particules augmente, la fréquence de collision entre les particules électron-neutre favorise la thermalisation du plasma. Nous avons observé le même comportement de la composition d'un mélange.

Dans le cas réactif, le calcul de la composition à l'équilibre a été obtenu à l'aide du logiciel T&TWinner [85][86][87][88] basée sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Les corrections en pression ont été introduites à partir des coefficients de Viriel au troisième ordre. Nous avons tout d'abord constaté que cette correction est négligeable pour des températures supérieures à 700 K. Nous nous sommes intéressés ensuite à l'influence de la pression sur la composition pour trois températures utilisées dans l'industrie (535, 623 et 773 K) et quatre types de mélanges : $3H_2+CO_2$, $2H_2+CO$, H_2+CO et H_2+2CO . Nous avons

constaté que les espèces majoritaires à l'équilibre sont : CO_2 , H_2O et CH_4 . A plus haute pression, les espèces plus lourdes telles que C_2H_6 , C_3H_8 et CH_3OH augmentent. Nous avons constaté que les faibles températures favorisent le taux de conversion à basse pression. Toutefois, dès qu'on augmente en pression, le taux de conversion a été peu influencé par la température.

Nous avons constaté également que dans un mélange riche en CO , la formation des espèces lourdes est favorisée. En effet, l'absence de l'hydrogène n'a pas permis la conversion complète du méthane qui provoque la formation d'autres espèces telles que l'éthane, l'éthylène, le propane et le propylène.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la pression et des écarts par rapport à l'équilibre sur les propriétés thermodynamiques et de transport. Nous avons remarqué l'influence de ces paramètres sur le comportement des propriétés thermodynamiques et de transport, notamment sur les processus chimiques.

Nous pouvons conclure que la résolution de cette méthode de calcul de la composition, des propriétés thermodynamiques et de transport qui a été ici présenté, va nous permet par la suite de modéliser, avec plus de précision, le comportement de la décharge d'arc.

Références

- [73] André P., “Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l’équilibre et hors d’équilibre thermodynamique”, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 1995.
- [74] Boulos M. I., Fauchais P., et Pfender E., “Thermal Plasma. Fundamentals and Applications”, vol. 1, Plenum, New York, 1994.
- [75] Chase, N. W.; Jr; Davies, C.; Jr, J. D.; Frurip, D. J.; McDonald, R. et Syverud, A. “JANAF Thermochemical Tables”, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1985, 14, 6-46.
- [76] Cressault Y., “Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges argon-hydrogène-cuivre”, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, 2001.
- [77] Capitelli M., Colonna G., Giordano D., Marraffa L., Casavola A., Minelli P., Pagano D., Pietanza L.D., et Taccogna F., “Tables of Internal Partition Functions and Thermodynamic properties of High-Temperature Mars-Atmosphere Species from 50K to 50000K”, European Space Agency, STR-246, 2005.
- [78] Potatov A. V., “Chemical equilibrium of multi-temperature systems”, High Temp. Journal, vol 4, No. 1, 1966.
- [79] van de Sanden M.C.M., Schram P.P.J.M., Peeters A.G., van der Mullen J.A.M., et Kroesen G.M.W., “Thermodynamic generalization of the Saha equation for a two-temperature plasma”, Phys. Rev. A 40, 5273-5276 (1989).
- [80] Gleizes A., Chervy B., et Gonzalez J-J., “Calculation of a two-temperature plasma composition: bases and applications to SF₆”, J. Phys. D: Appl. Phys. 32, pp. 2060 – 2067, 1999.
- [81] Aubreton J., “Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans les plasmas thermiques à l’équilibre et hors d’équilibre thermodynamique : Application aux mélange Ar-H₂ et Ar-O₂ ”, Thèse d’état, Université de Limoges, 1985.
- [82] Aubreton J., et Fauchais P., “Influence des potentiels d’interaction sur les propriétés de transport des plasmas thermiques : exemple d’application le plasma argon hydrogène à la pression atmosphérique”, J. Phys. Appl. 18, pp. 51 – 66, 1983.
- [83] Bonnefoi C., “Contribution à l’étude des méthodes de résolution de l’équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures : exemple de mélange Argon - Hydrogène”, Thèse d’état, Université de Limoges, 1983.
- [84] Watanabe T., Shigeta M ;, et Atsuchi N., “Two-temperature chemically-non-equilibrium modeling of argon induction plasmas with diatomic gas”, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 49, 2006.

-
- [85] Pateyron B., Delluc G., et Calve N., "T&T Winner, the chemistry of on-line transport properties in interval of 300 K to 20.000 K [T&T Winner, la chimie et les propriétés de transports en ligne, dans l'intervalle de 300 K à 20000 K] ", *Mécanique et Industries* 6 (6), pp. 651-654, 2005.
- [86] Pateyron B., Delluc G., et Fauchais P., "Chemical and transport properties of carbon-oxygen-hydrogen plasmas in isochoric conditions", *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 25 (5), pp. 485-502, 2005.
- [87] Pateyron B., Elchinger M.F., Delluc G., et Fauchais P., "Sound velocity in different reacting thermal plasma systems", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 16 (1), pp. 39-57, 1996.
- [88] Pateyron B., Thèse de doctorat d'État de l'Université de Limoges, No 21-1987, 1987.
- [89] Andersson R.B., "The Fischer-Tropsch synthesis, department of chemical engineering", McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada; 1984.
- [90] Wendelstorf V. J., "Ab initio modelling of the thermal plasma gas discharge (electric arcs)", thèse d'état, 2002.
- [91] Bonnefoi C., Aubreton J., et Meximain J. M., "New Approach, Taking into Account Elastic and Inelastic Processes, for Transport Properties of a two Temperature Plasma", *Z. Naturforsch.* 40a, pp. 885 – 891, 1985.
- [92] Devoto R. S., "The transport properties of a partially ionised monoatomic gas", Ph. D thesis, Stanford University, 1965.
- [93] Devoto R. S., "Simplified expressions for the transport properties of ionised monoatomic gases", *Physc. Fluids* 10, No. 10, pp. 2105- 2112, 1967.
- [94] Mason E.A., Munn R. J., et Smith F. J., "Transport coefficients of ionized gases", *Physcs. Fluids*, vol. 10, n° 8, p. 1827, 1967.
- [95] Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., et Bird R. B., "Molecular theory of gases and liquids", 2nd ed., John Wiley, 1964.
- [96] Butler J. N., et Brokaw R.S., "The thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium", *J. chem. Phys.*, 26, 1636, 1957.
- [97] Vacquie S., "L'arc électrique", édition Eyrolles, ISBN 2-212-05822-5, 2000.
- [98] Charrada K., Zissis G., et Aubes M., "Two-temperature, two-dimensional fluid modelling of mercury plasma in high – pressure lamps", *J. Phys. D : Appl. Phys.* 29, No. 9, pp. 2432 – 2438, 1996.
- [99] Biberman L. M., Vorob'ev V. S., et Yakubov I. T., "Kinetics of non-equilibrium low-temperature plasma", Plenum Press, New York, 1987.
- [100] Charrada K., Zissis G., et Aubes M., "Two-temperature, two-dimensional fluid modelling of mercury plasma in high – pressure lamps", *J. Phys. D : Appl. Phys.* 29, No. 9, pp. 2432 – 2438, 1996.

- [101] Beulens J. J., Milojevic D., Schram D. C., et Vallinga P. M., “A two – dimensional non - equilibrium model of cascaded arc plasma flows”, *Phys. Fluids*, B 3, p. 2548, 1991.
- [102] Chang O. H., Kaminska A., et Dudeck M., “Influence of torch nozzle geometry on plasma jet properties”, *J. Phys.* 3. France 7, pp. 1361 – 1375, 1997.

Chapitre 3

Modélisation des phénomènes au voisinage des électrodes

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des phénomènes qui ont lieu au voisinage des électrodes, à savoir : dans les zones cathodique et anodique. En effet, l'étude de ces phénomènes nous permet d'accéder aux chutes de potentiel dans chaque zone caractéristique de la décharge d'arc.

Pour ce faire, nous nous appuyons sur les théories et les approches proposées dans la littérature. Le modèle développé prend en considération essentiellement les paramètres suivants : pression, courant, écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique (T_e/T_h) et nature des électrodes.

Dans le modèle présenté ici, les écarts par rapport à l'équilibre et l'influence de la pression (éloignement de l'état de gaz parfait) sont introduits grâce à la méthode de calcul de la composition d'un plasma à 2-Températures qui a été développée dans le chapitre précédent (cf. section 2.2, chapitre 2).

L'objectif du modèle est d'une part de comprendre l'influence des paramètres mentionnés précédemment sur les chutes de potentiel au voisinage des électrodes, et d'autre part d'expliquer, de façon théorique, les résultats expérimentaux qui sont obtenus au laboratoire (cf. chapitre 6).

3.2 Généralités

De tous les phénomènes physiques caractéristiques d'une décharge d'arc, les phénomènes au voisinage des électrodes, notamment les phénomènes cathodiques, sont les plus complexes et les moins bien interprétés. Les dimensions caractéristiques des tâches cathodiques et anodiques et des gaines qui leur sont associées rendent quasiment impossible toute étude expérimentale directe. La difficulté d'analyse est encore accrue par la considérable densité d'énergie contenue dans un très faible volume dont le rayonnement intense interdit l'étude spectroscopique approfondie [103]. Cela explique le foisonnement des théories proposées.

Confrontés à ce difficile problème, les chercheurs ont proposé des modèles qui, moyennant certaines hypothèses (généralement invérifiables), donnent des ordres de grandeurs raisonnables de la densité de courant dans une gamme limitée de conditions de fonctionnement.

A partir de toutes ces théories, plusieurs auteurs ont développé des théories simplifiées qui nous permettent aujourd'hui le développement de modèles rapidement applicables [104][105][106][107][108][109][110] pour l'optimisation de procédés industriels basés sur l'arc électrique.

3.3 Structure des zones voisines aux électrodes

Globalement, le passage d'un courant entre deux électrodes passe par l'étude de différentes régions, appelées zone cathodique, colonne positive et zone anodique. La figure ci-dessous montre une représentation schématique d'une décharge électrique de type arc ainsi que la variation axiale de la tension.

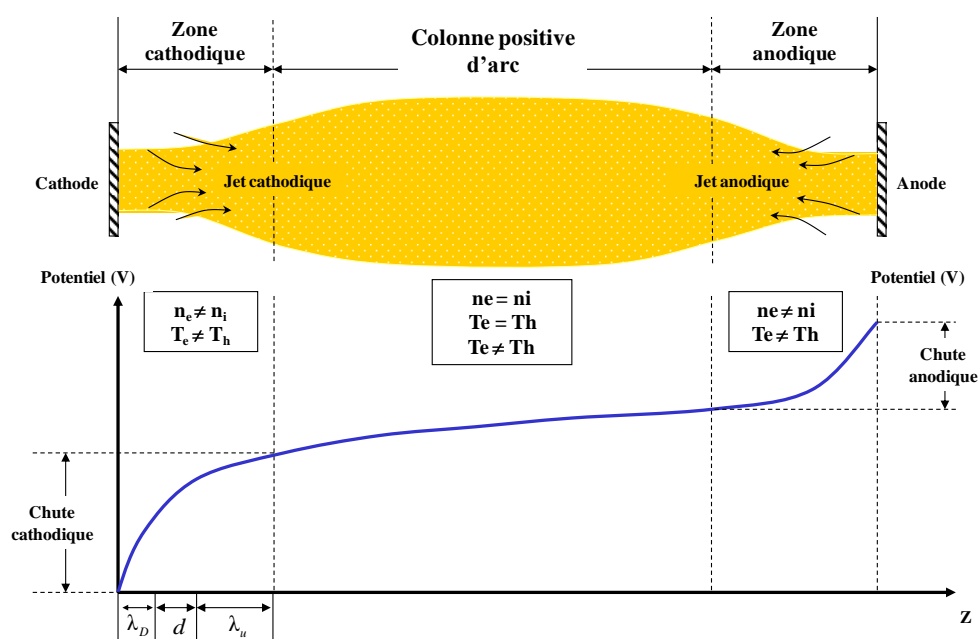


Figure 50. Représentation schématique d'une décharge électrique de type arc et de la variation axiale de la tension associé à cette décharge [112].

Aux bornes de la décharge, la cathode (à gauche de la figure) émet des électrons à très fortes densités de courant. Pour un plasma non-thermique, à faible intensité, cette densité de courant augmente par émission thermoïonique à partir d'un ou plusieurs spots cathodiques¹⁰ [111]. L'anode (à droite de la figure), joue le rôle passif de collecteur d'électrons.

La partie centrale de la décharge est occupée par la colonne positive de l'arc. A chaque extrémité de la colonne positive se trouvent les zones cathodiques et anodiques. Celles-ci relient le plasma aux électrodes et assurent le passage de courant entre la cathode et l'anode. Dans des conditions standards (1 atm, 10000 K), la chute de tension dans la zone cathodique pour la plupart des arcs, est d'environ 10 V, et la densité de courant varie entre 10^6 et 10^8 A/m². La chute de tension dans la zone anodique varie entre 3 et 13 V et la densité de courant est de l'ordre de 10^7 A/m² [112]. Chaque zone est divisée en plusieurs sous-zones appelées respectivement : zone de charge d'espace (ou gaine) et zone d'ionisation (ou pré-gaine). Chaque sous-zone est définie par une longueur caractéristique, par une différence de tension et par un comportement spécifique. Par la suite nous décrirons ces régions plus en détail.

3.3.1 Structure de la zone cathodique

Plus nous nous approchons de la cathode, plus le plasma s'écarte de l'équilibre thermodynamique. La plupart des auteurs considèrent que la région au voisinage de la cathode est divisée en plusieurs zones : la zone de relaxation de l'énergie des électrons, la zone d'ionisation ou pré-gaine et la zone de charge d'espace ou gaine. Chacune d'elles est caractérisée phénoménologiquement par un écart par rapport à l'équilibre thermodynamique et une longueur spécifique. Ces différentes zones sont décrites par la suite et représentées sur la figure 51.

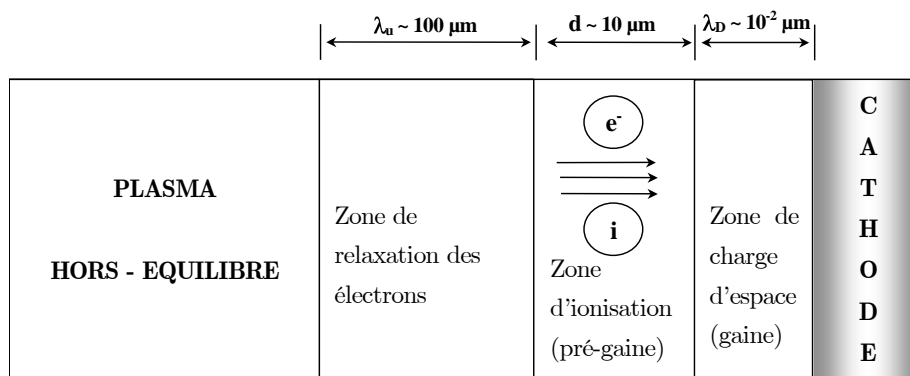


Figure 51. Représentation schématique de la zone cathodique.

¹⁰ Point d'attachement de l'arc à l'électrode.

- Zone de relaxation de l'énergie des électrons

Cette zone est caractérisée par la quasi-neutralité et l'équilibre d'ionisation malgré des températures de particules lourdes et des électrons différents. Ici, nous pouvons établir un bilan d'énergie sur les électrons, ce qui nous permet de définir l'épaisseur de la zone de relaxation des électrons (λ_u) et décrite par l'équation 1.20 définie dans le chapitre 2 (cf. section 2.2.5.1).

- Zone d'ionisation ou pré-gaine

Bien que la fréquence de collision des électrons émis par la cathode n'est pas suffisante pour qu'il existe un équilibre d'ionisation, la zone d'ionisation (ou pré-gaine) est collisionnelle¹¹. Dans cette zone, la température électronique est toujours différente de celle des ions. L'épaisseur de la pré-gaine est exprimée comme la distance de recombinaison ion-neutre (d_{rec}) définie dans le chapitre 2 (cf. équation 1.19, section 2.2.5.1).

- Zone de charge d'espace ou gaine

La zone de charge d'espace (ou gaine) est une zone non collisionnelle où se trouvent les charges d'espace positives ainsi que l'éloignement par rapport à la quasi-neutralité électrique ($n_e \neq n_i$). L'épaisseur est de l'ordre de la longueur de Debye λ_D (cf. équation 1.18, section 2.2.5.1).

Une fois chaque zone définie, nous pouvons procéder à l'évaluation de l'influence de la pression et du rapport T_e/T_i sur chacun d'elles.

Le tableau 8 indique les valeurs des longueurs caractéristiques en fonction de ces paramètres. Cette étude a été mise en relation par Benilov et Marotta [107].

Nous constatons que la distance totale de la zone cathodique est quasiment égale à celle obtenue dans notre travail. Cependant, lorsque nous introduisons les densités de particules issues du calcul de composition à partir du modèle décrit dans notre chapitre 2, les épaisseurs de la gaine et de la pré-gaine varient notablement. Nous pouvons expliquer ces variations par le fait que dans ces zones, l'influence de la densité du nombre de particules est importante.

Une fois nos résultats confrontés avec ceux publiés par Benilov et Marotta [107], nous évaluons l'influence de la pression.

Sachant que plus la pression est élevée, plus la densité de particules dans le plasma augmente (cf. section 2.2.4, chapitre 2). La longueur de Debye et la distance de recombinaison sont donc des fonctions décroissantes de la densité et donc de la pression. En d'autres termes, lorsque la pression augmente, les épaisseurs de la gaine et de la pré-gaine diminuent.

¹¹ Le terme « collisionnelle » définit l'échange d'énergie et de mouvement entre deux particules. On parle de collision élastique lorsqu'il y a conservation d'énergie et de mouvement. Si les particules conservent leur mouvement mais pas leur énergie cinétique, la collision est inélastique.

Enfin, nous constatons que la zone de relaxation de l'énergie des électrons varie peu avec l'influencée par la pression (cf. les lignes 4 et 5 du tableau 8).

La dépendance du rapport T_e/T_h est ensuite évaluée. Nous constatons que la distance de recombinaison varie peu avec l'augmentation du rapport T_e/T_h . Les épaisseurs des zones d'ionisation et de charge d'espace sont plus petites quand le rapport T_e/T_h est important. La zone de relaxation d'électrons ne semble pas être influencée par cette variable (cf. lignes 6, 7 et 8 du tableau 8).

Comme nous l'avons vu, les résultats montrent que les longueurs caractéristiques sont des fonctions décroissantes de la pression. La figure 52 montre que la longueur de Debye varie d'environ 1/10 entre 0,1 et 10 MPa. Nous observons que la distance de recombinaison est constante à $P > 3$ MPa tandis que la distance de relaxation de l'énergie des électrons s'établit vers 5 MPa.

En conclusion, les longueurs λ_u , d_{rec} et λ_D caractérisant les écarts par rapport à l'ETL, satisfont les inégalités $\lambda_D \ll d_{rec} \ll \lambda_u$ [113][114][104] (cf. section 1.2.5.1, chapitre 1). Un modèle fluide peut donc être mis en œuvre [107].

Tableau 8. Analyse des grandeurs caractéristiques dans la zone cathodique dans l'argon pur ($T_w=4000$ K).

Pression (MPa)	n_e (m^{-3})	n_0 (m^{-3})	T_e (kK)	T_h (kK)	λ_u (μm)	λ_D (μm)	d_{rec} (μm)	Référence
0,1	10^{23}	10^{23}	10	10	100	0,020	10	Benilov et Marotta [107]
0,1	10^{23}	10^{23}	10	10	96	0,018	10	Nos résultats dans les conditions utilisées par Benilov et Marotta [107]
0,1	$1,62.10^{22}$	$6,91.10^{23}$	10	10	95	0,008	70	Nos résultats
Effet de la pression								
5	$1,63.10^{22}$	$3,62.10^{24}$	10	10	95	0,001	20	Nos résultats
10	$1,64.10^{22}$	$7,23.10^{25}$	10	10	95	0,0008	19	Nos résultats
Effet des écarts de l'ETL (T_e/T_h)								
1	$2,53.10^{22}$	$1,37.10^{24}$	10	5	95	0,004	49	Nos résultats
1	$2,02.10^{22}$	$9,86.10^{23}$	10	7	95	0,005	58	Nos résultats
1	$1,73.10^{22}$	$7,68.10^{23}$	10	9	95	0,007	68	Nos résultats

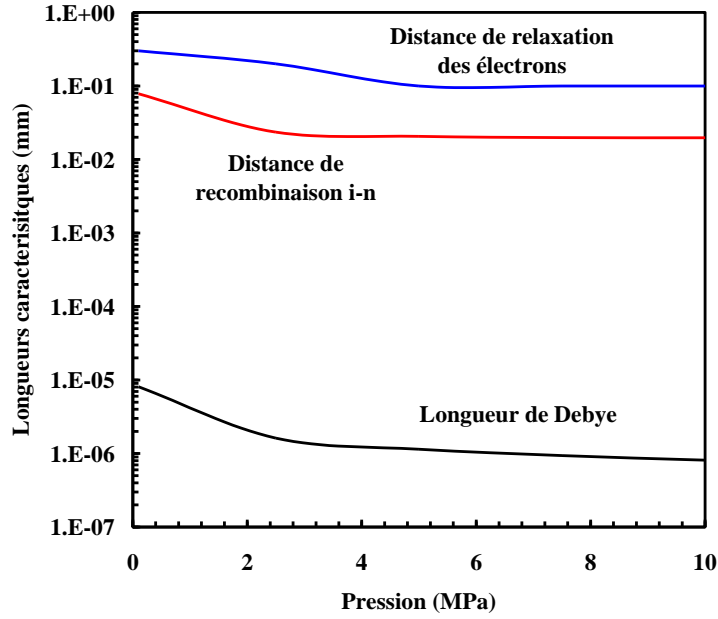


Figure 52. Variation de longueurs caractéristiques de la zone d'ionisation (λ_D), de la zone de charge d'espace (d_{rec}) et de la zone de relaxation des électrons (λ_{ei}) en fonction de la pression pour $T_e=10000$ K et $T_w=4000$ K.

3.3.2 Structure de la zone anodique

La zone anodique relie la colonne d'arc à l'anode. Dans des conditions de faibles valeurs du courant, l'anode joue essentiellement le rôle passif de collecteur d'électrons [103]. Généralement (et de la même façon que dans la zone cathodique), la zone anodique est subdivisée en 3 régions (voir figure 53) : la gaine, la zone de chute libre et une zone frontière. Les deux premières zones constituent la zone de charge d'espace tandis que la dernière zone relie cette zone à la colonne d'arc. L'épaisseur de la gaine anodique est de l'ordre de la longueur de Debye (10^{-8} m). Celle de la zone de chute libre est de l'ordre du libre parcours moyen des électrons qui ne subissent pas de collision, $\sim 10^{-6}$ m. La zone d'ionisation suit le même comportement que dans la zone cathodique, $\sim 10^{-4}$ m [103].

La distribution du potentiel électrique à l'intérieur de ce système diffère peu de celle de la cathode [115]. Il est généralement admis que l'anode n'émet pas d'électrons et que donc le transport de courant est principalement produit par les électrons provenant du plasma et se dirigeant vers la surface de l'anode.

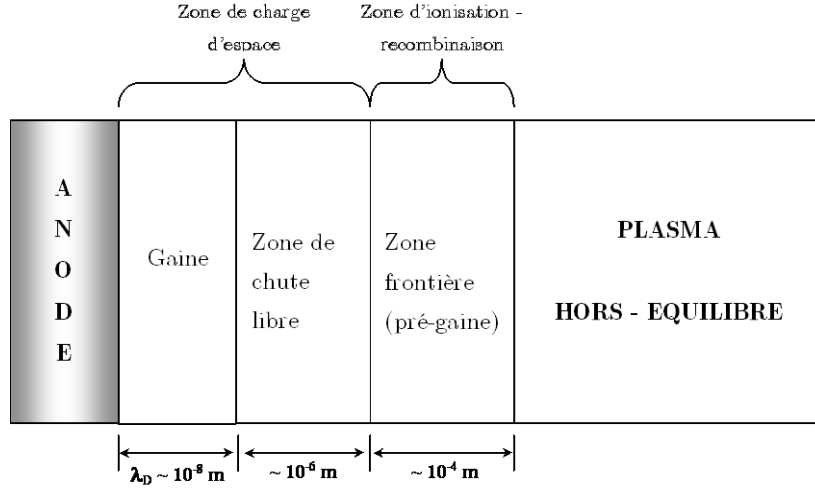


Figure 53. Représentation schématique de la zone anodique.

3.4 Modélisation de la zone cathodique

Plusieurs modèles théoriques sont proposés pour décrire la zone cathodique. Parmi ces modèles, les théories développées par Riemann [105][106], Schmitz [116][117] et Benilov [107][108][118] sont souvent mises en avant dans la littérature. La première théorie développée par Riemann et al. consiste à modéliser la gaine et la pré-gaine par les équations de Boltzmann afin de trouver les grandeurs caractéristiques de cette zone cathodique [105][106].

Les résultats de la modélisation publiés par Schmitz [116][117] concordent avec les résultats expérimentaux obtenus par Lhumann [119] et Nandelstädt [120]. Néanmoins, la complexité de l'approche de Schmitz rend difficile une mise en œuvre rapide.

La théorie développée par Benilov [107][108][118] a l'avantage de reposer sur des bases physiques qui permettent de ne pas avoir recours à un formalisme trop complexe.

La pré-gaine est modélisée à l'aide d'une approche fluide¹² [107]. Dans cette zone de distance d_{rec} , les électrons et les ions ont peu de collisions avec les neutres. Les électrons, les ions et les atomes se comportent comme plusieurs fluides interagissant plus ou moins les uns avec les autres, c'est ce que l'on appelle un modèle multi-fluide.

En ce qui concerne la gaine, un modèle de gaine non-collisionnelle est développé en résolvant conjointement les équations de Boltzmann et Poisson.

3.4.1 Description du modèle

Dans ce travail, nous choisissons de suivre la théorie décrite par Benilov basée sur les hypothèses suivantes :

¹² Justifié par les inégalités caractérisant les écarts par rapport à l'ETL (cf. section 3.3)

- un modèle à une dimension peut être mis en place dans le cas où la longueur de la zone cathodique est très inférieure à celle du diamètre de la décharge,
- les pertes par rayonnement sont négligeables,
- les vapeurs métalliques issues de la vaporisation de l'électrode ne sont pas prises en compte.

Cette théorie est particulièrement adaptée à notre cas d'étude. En effet, nos travaux de modélisation de la colonne positive ont montré d'une part que le diamètre de notre décharge est de l'ordre du millimètre (cf. chapitre 4) et, d'autre part, que la température de la surface cathodique n'est pas suffisamment élevée pour considérer une vaporisation du matériel de la cathode en tungstène¹³. Précisons que ces hypothèses ont d'abord été utilisées par Cayla et al. [109] et vérifiées expérimentalement.

3.4.1.1 Zone d'ionisation (pré-gaine)

Pour cette zone, nous parlons de modèle multifluide [108], du fait que les électrons, les ions et les atomes sont considérés comme des fluides différents interagissant plus ou moins les uns avec les autres. Ainsi, pour chaque fluide, les équations qui interviennent dans le modèle sont les équations de conservation du mouvement et les équations de continuité.

Le problème est résolu sans prendre en compte les équations de conservation de l'énergie car Benilov donne un nombre important d'approximations physiques par rapport aux interactions entre les particules, notamment par rapport au tenseur de pression qu'il considère comme un scalaire et par rapport à l'érosion de la cathode qui est négligée [108].

Une estimation de la valeur de la densité d'ions à l'interface gaine-pré-gaine est obtenue à partir de l'analyse des équations multi-fluides dans la zone d'ionisation avec une température électronique, de neutres et d'ions constants et en considérant les particules chargées à leurs premier état d'excitation [108] :

$$n_{is} = n_{i\infty} \frac{0,8}{2 + \alpha} \text{ et } \alpha = \sqrt{\frac{k_B T_h}{m_i D_{i\infty} k_{rec} n_{i\infty}^2}} \quad (3.1)$$

où $n_{i\infty}$ représente la densité d'ions à l'interface plasma-pré-gaine. Cette densité est supposée être à l'équilibre de la neutralité électrique. $D_{i\infty}$ exprime le coefficient de diffusion ion-neutre à l'interface plasma-pré-gaine.

La chute de tension dans la pré-gaine, $U_{pré-gaine}$, est déduite à partir du facteur de Boltzmann. Celle-ci s'écrit :

$$U_{pré-gaine} = \frac{k_b T_e}{e} \log \frac{n_{e\infty}}{n_{es}} \quad (3.2)$$

¹³ La température de vaporisation du tungstène est proche de 5933 K.

La chute de tension totale au voisinage de la cathode s'exprime par $U_{cathode} = U_{gaine} + U_{pré-gaine}$. U_{gaine} représente la chute de tension dans la gaine. Cette valeur sera détaillée plus loin.

Considérons maintenant le bilan d'énergie dans la zone d'ionisation. On distingue deux sources :

- le flux d'énergie injecté dans la zone d'ionisation par les électrons émis et accélérés dans la zone de charge d'espace,
- le travail du champ électrique sur les électrons à l'intérieur de la zone d'ionisation.

Le travail du champ électrique, estimé égal à la chute de tension dans la pré-gaine multipliée par la densité de courant des électrons. s'exprime par $J_{em}(2k_B T_w + eU_{gaine})$.

Le flux d'énergie absorbé par les électrons quittant la zone d'ionisation vers la zone de charge d'espace est égale à $J_e(2k_B T_e + eU_{gaine})$. Le flux d'énergie absorbé par les électrons quittant la zone d'ionisation vers le plasma est égal à $3,2 \text{ j/e } k_B T_e$.

En ce qui concerne le bilan d'énergie des électrons, nous considérons que les pertes par ionisation ($J_i \varepsilon$) sont égales aux pertes d'énergie par collision entre les électrons et les particules lourdes à l'intérieur de la zone d'ionisation, et que les pertes par collision élastiques sont négligeables.

Ainsi, l'équation de bilan d'énergie des électrons dans la zone d'ionisation s'écrit :

$$J_{em} (2k_B T_w + eU_{gaine}) + \frac{J_{em} - J_e + j / e}{2} k_B T_e \log \frac{n_{e\infty}}{n_{es}} = J_e (2k_B T_e + eU_{gaine}) + 3,2 \frac{j}{e} k_B T_e + J_i \varepsilon \quad (3.3)$$

Substituant j dans cette équation, on obtient :

$$J_{em} \left[eU_{gaine} + 2k_B T_w + k_B T_e \left(\log \frac{n_{e\infty}}{n_{es}} - 3,2 \right) \right] = J_e \left[eU_{gaine} + k_B T_e \left(\log \frac{n_{e\infty}}{n_{es}} - 1,2 \right) \right] + J_i \left[\varepsilon + Zk_B T_e \left(3,2 - 0,5 \log \frac{n_{e\infty}}{n_{es}} \right) \right] \quad (3.4)$$

3.4.1.2 Zone de charge d'espace (gaine)

La zone de charge d'espace est générée par les ions et les électrons qui arrivent du plasma du fait de la contribution négligeable des électrons émis. Dans ces conditions l'équation de Poisson s'écrit :

$$\varepsilon_0 \frac{d^2 \varphi}{dy^2} = e(n_e - Zn_i) \quad (3.5)$$

où φ représente le potentiel électrostatique. L'axe y est dirigé de la surface de la cathode vers le plasma. Z symbolise la charge statistique d'un ion.

La distribution de la densité de particules des électrons dans la gaine est décrite par le facteur de Boltzmann :

$$n_e = n_{es} \exp \frac{e\varphi}{k_B T_e} \quad (3.6)$$

Afin de calculer la densité d'ions dans la gaine, on doit résoudre l'équation stationnaire de Boltzmann dans les conditions précédemment évoquées :

$$v \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{Ze}{m_i} \frac{d\varphi}{dy} \frac{\partial f}{\partial v} = 0 \quad \text{avec} \quad n_i = \int_{-\infty}^0 f dv \quad (3.7)$$

v représente la composante y de la vitesse de la particule, f est la fonction de distribution de vitesse d'ions décrivant la dépendance en v . Tous les ions arrivant à la surface seront neutralisés. On écrira $f(y, v) = 0$ pour $v > 0$.

La dépendance de f sur v dans la gaine est une condition aux limites de l'équation précédente. Si dans la gamme de pression considérée, la gaine est non-collisionnelle, la fonction de distribution des vitesses des ions à l'entrée de la gaine peut se résoudre avec l'équation de Boltzmann sans terme de collision. Elle est introduite à travers la distribution des vitesses des ions quittant la zone d'ionisation. Ceci est une fonction « porte » qui s'écrit :

$$f(\infty, v) = \begin{cases} \frac{n_{is}}{2u_i} & \text{pour } -(v_s + u_i) < v < -(v_s - u_i) \\ 0 & \text{dans le cas contraire} \end{cases} \quad (3.8)$$

Où, après un changement de variables (y, v) vers $(y, \frac{1}{2}m_i v^2 + Ze\phi)$:

$$f(y, v) = \begin{cases} \frac{n_{is}}{2u_i} & \text{pour } -v_+ < v < -v_- \\ 0 & \text{dans le cas contraire} \end{cases} \quad (3.9)$$

où

$$v_{\pm} = v_{\pm}(y) = \sqrt{(v_s \pm u_i)^2 - \frac{2Ze\phi}{m_i}} \quad (3.10)$$

représentant $u_i = \sqrt{k_B T_i / m_i}$ la vitesse d'agitation thermique, m_i la masse de l'ion et T_i sa température. n_{is} représente la densité des ions dans la gaine ($Zn_{is} = n_{es}$), v_s exprime la valeur absolue de la vitesse des ions dans la gaine. La densité de flux d'ions vers la cathode peut ainsi s'écrire $J_i = n_{is} v_s$.

Après une intégration de l'équation de Boltzmann pour les ions (cf. équation (3.7)) en fonction de f , nous obtenons la densité d'ions qui s'écrit :

$$n_i = n_{is} \frac{v_+ - v_-}{2u_i} \quad (3.11)$$

L'équation de Poisson devient, après substitution de n_i et de n_e :

$$E(\varphi) = \sqrt{\frac{2n_{is}}{\varepsilon_0} \left[m_i \left(\frac{v_+^3 - v_-^3}{6u_i} - v_s^2 - \frac{u_i^2}{3} \right) - Zk_b T_e \left(1 - \exp \frac{e\varphi}{k_b T_e} \right) \right]} \quad (3.12)$$

où v_s est la vitesse de Bohm quand φ tend vers 0 :

$$v_s = \sqrt{\frac{k_B (T_i + ZT_e)}{m_i}} \quad (3.13)$$

En effet, v_s représente la vitesse limite pour laquelle la neutralité dans le plasma n'est plus respectée (critère de Bohm). Il s'agit de la vitesse que les ions doivent dépasser pour créer une zone de charge d'espace positive formant la gaine.

Le courant électrique dans la gaine est donc conduit par les ions, les électrons du plasma et les électrons émis. La densité de courant vers la surface de la cathode peut s'écrire :

$$j = e (ZJ_i + J_{em} + J_{see} - J_e) \quad (3.14)$$

Cette densité de courant totale peut être décomposée en quatre composantes :

- une composante ionique, où J_i est le flux ionique :

$$J_i = n_{is} \sqrt{k_b (T_i + ZT_e)} / m_i \quad (3.15)$$

- une composante représentant la densité de courant rétro-diffusé, où J_e représente le flux des électrons du plasma et qui est donné par :

$$J_e = \frac{n_{es} \bar{C}_e}{4} \exp(-eU_{gaine}/k_B T_e) \text{ avec } \bar{C}_e = \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \quad (3.16)$$

- une composante représentant la densité de courant des électrons thermo-émis $j_{em} = -e J_{em}$. J_{em} représente le flux d'émission des électrons de la surface. Cette relation est donnée par l'équation de Richardson – Schottky :

$$J_{em} = A_R T_w^2 \exp\left(-\frac{A - \Delta A}{k_B T_w}\right) \quad (3.17)$$

A_R est la constante de Richardson. Sa valeur théorique est :

$$4\pi k_B^2 m_e e / h^3 = 1,2 \times 10^6 AK^{-2} m^{-2} \quad (3.18)$$

Cette constante dépend de la nature du matériau de l'électrode. Nous utilisons la valeur correspondant au tungstène pur [107] égale à $6,02 \times 10^6 AK^{-2} m^{-2}$. ϕ et ΔA représentent respectivement le travail de sortie du matériau et la correction de Schottky. Pour une cathode en tungstène pur la valeur du travail de sortie est de 4,55 eV [107]. La correction de

Schottky estime l'influence du champ électrique à la surface de la cathode E_s sur l'émission des électrons à la surface. Celle-ci s'écrit (en eV) [109][115] :

$$\Delta A = \sqrt{\frac{e^3 E_s}{4\pi\epsilon_0}} \quad (3.19)$$

- Une composante représentant le flux par émission secondaire d'électrons. Cette composante est définie par affectation de la densité de flux ionique j_i . Elle est donnée par $j_{see} = \gamma_i j_i$ [109][115] d'où γ_i représente le deuxième coefficient d'émission des électrons (\sim de 0,1 [121]). Dans notre cas d'étude, caractérisé par des hautes pressions et faibles courants, la densité de flux de courant par émission secondaire est affectée par la pression [115] et surtout aux basses températures [109].

Cayla *et al.* [109] ont mis en évidence le rôle que pouvait jouer l'émission secondaire notamment dans la limitation de la valeur de la chute de tension pour les basses températures de surface cathodique ($T_w < 2000$ K).

En ce qui concerne la densité de flux d'énergie, celle-ci se décompose en trois contributions : la densité de flux d'énergie ionique q_i , la densité de flux d'énergie des électrons rétro-diffusés q_e , et la densité de flux d'énergie des électrons thermo-émis q_{em} . La première est donnée par la somme des contributions le flux d'énergie cinétique $j_i [k_B (2T_i + 0,5ZT_e) + ZeU_d]$ et par le flux d'énergie dû à la neutralisation des ions sur la cathode $j_i [\varepsilon - ZA_{eff}]$ avec $A_{eff} = A - \Delta A$. On peut donc en déduire le flux ionique d'énergie :

$$q_i = j_i [k_B (2T_i + 0,5ZT_e) + \varepsilon - ZA_{eff}] \quad (3.20)$$

Par le même type d'analyse, le flux d'énergie cinétique des électrons rétro-diffusés est obtenu par $j_e 2 k_B T_e$ et le flux d'énergie dû à leur absorption par la cathode s'écrit : $j_e A_{eff}$. Ainsi, le flux d'énergie total des électrons rétro-diffusés, q_e , est exprimé par la relation :

$$q_e = j_e (2k_B T_e + A_{eff}) \quad (3.21)$$

Enfin, les électrons émis par la cathode créent un flux d'énergie, q_{em} , qui se décompose en un flux d'énergie cinétique dépendant de la température de paroi, T_w . Ce flux d'énergie cinétique s'écrit alors : $j_{em} 2 k_B T_w$. D'autre part, le flux d'énergie emporté par les électrons, lors de la thermo-émission, est : $j_{em} A_{eff}$. Le flux d'énergie par les électrons émis par la cathode s'écrit :

$$q_{em} = j_{em} (2k_B T_w + A_{eff}) \quad (3.22)$$

Le flux total d'énergie vers la cathode, q_{gain} , est donné par la somme de ces trois termes :

$$q_{gain} = q_i + q_e - q_{em} \quad (3.23)$$

La figure 54 montre le comportement de chaque flux entre la surface de la cathode et le plasma, et les flux d'énergie associés.

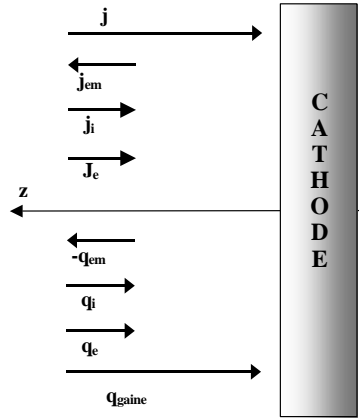


Figure 54. Représentation des flux de courant et d'énergie sur la cathode.

3.4.1.3 Méthode de calcul

L'ensemble des équations présentées nous permettent de calculer le transfert de courant à travers la zone voisine de la cathode. Le régime de transfert de courant est régi par deux paramètres d'entrée : la température de surface T_w et la tension appliquée au voisinage de la cathode. Techniquement, il est préférable de choisir T_e comme deuxième paramètre d'entrée [108][122].

La procédure de calcul commence par le calcul des densités de particules dans le plasma (cf. section 2.2.3, chapitre 2) à partir de trois valeurs initiales préétablies : une température électronique, une pression et une température de particules lourdes. A partir de l'équation (3.1) on en déduit n_{is} puis J_i . A partir du bilan d'énergie d'électrons dans la zone d'ionisation (cf. équation (3.15)) du flux de la densité des électrons (cf. équation (3.16)) et de la relation Richardson-Schottky illustrée par l'équation (3.17), nous déduisons U_{gaine} , J_{em} et J_e .

Finalement, les formules (3.14), (3.2) et (3.22) nous permettent d'obtenir la densité de courant totale j , la chute de tension dans la zone d'ionisation $U_{pré-gaine}$ et le flux d'énergie du plasma vers la surface de la cathode q_{gaine} .

3.4.2 Résultats

3.4.2.1 Sensibilité de paramètres

Le tableau 9 résume l'influence des quatre paramètres suivants : température électronique (paramètre d'entrée du modèle), pression, température de surface cathodique et écarts par rapport à l'équilibre sur les grandeurs caractéristiques de la zone cathodique. Les calculs sont effectués dans le cas suivant : $P = 0,1$ MPa, $T_w = 3000$ K, $T_e/T_h = 1$, $\gamma = 0,1$ et $T_e = 10000$ K. Le domaine de variation des paramètres est défini en fonction des conditions obtenues au laboratoire excepté pour la pression, qui a été prise à la pression atmosphérique dans le but

de pouvoir la comparer plus facilement avec les résultats de la littérature, notamment ceux de Benilov et al. [107][108].

Une étude plus approfondie sur l'influence de chacun des paramètres précédemment évoqués est développée dans les prochaines sous-sections.

Tableau 9. Etude de sensibilité des paramètres suivants : température électronique (paramètre d'entrée du modèle), pression, température de surface cathodique et écarts par rapport à l'équilibre sur les grandeurs caractéristiques de la zone cathodique.

		U_{cathode} (V)	U_{gain} (V)	$U_{\text{pré-gaine}}$ (V)	j (kAm ⁻²)	q_t (kWm ⁻²)	E (kVm ⁻¹)
T_e (kK)	5	4,90	0,00	4,90	123	-623	0
	10	8,12	4,17	3,96	171	84,0	2710
	15	76,10	72,14	3,97	3280	218000	610000
P (MPa)	0,1	8,12	4,17	3,96	171	84,0	2710
	5	7,17	1,01	6,16	37,9	-13,3	255
	10	7,17	0,45	6,72	31,3	-9,2	77,5
T_w (kK)	2	167	163	3,96	45,8	7270	9900
	3	8,12	4,17	3,96	172	84,0	2710
	4	3,96	0,00	3,96	13800	-672000	3,59 10 ⁻⁵
T_e / T_h	1	8,12	4,17	3,96	172	84	2710
	2	9,88	6,04	3,84	245	536	4380
	3	12,16	8,38	3,78	299	1310	6120

3.4.2.2 Influence de la température électronique

Nous constatons, sur le tableau 9, que toutes les grandeurs analysées augmentent en fonction de la température électronique exceptée la chute de tension dans la pré-gaine qui diminue légèrement. Cette variation peut s'expliquer par le fait qu'à une température électronique élevée, la population des électrons à l'interface augmente (voir figure 55) et que le ratio des populations des électrons entre le plasma et l'interface gaine-pré-gaine diminue. Ainsi, nous pouvons dire que la chute de tension dans la pré-gaine est sensible aux variations de la population électronique à l'interface. Si nous évaluons ce rapport entre la population des électrons à différentes valeurs de pression (rappelons que dans notre cas d'étude $P \gg 0,1$ MPa), nous observons l'influence croissante de la pression sur la chute de tension dans la pré-gaine.

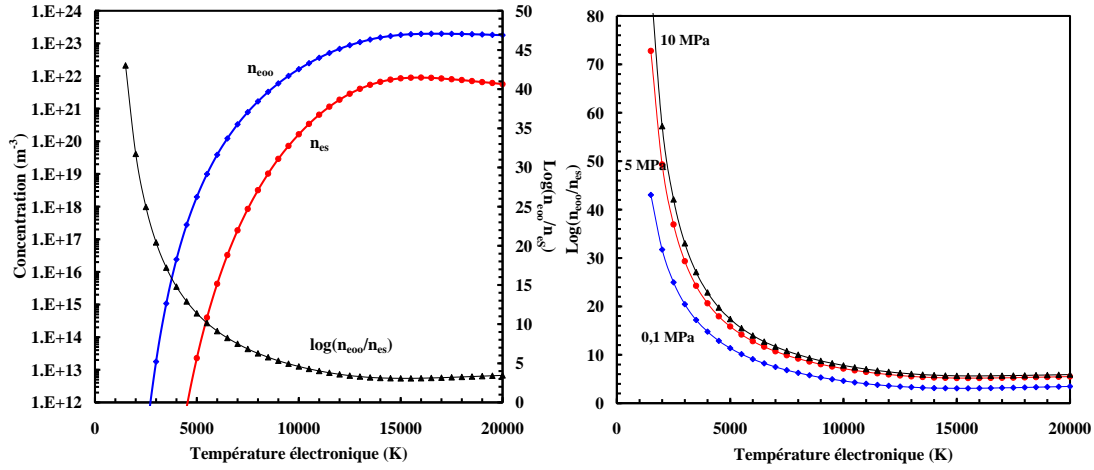


Figure 55. A gauche : évolution de la densité des électrons dans le plasma à l'interface gaine-pré-gaine en fonction de la température électronique (0,1 MPa, $T_w=3000$ K, $T_e/T_h=1$, $\gamma=0,1$).

A droite : variation du rapport entre les densités $\log\left(\frac{n_{coo}}{n_{es}}\right)$ en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.

Nous pouvons expliquer l'augmentation des autres grandeurs par l'influence de l'ionisation du plasma (augmentation du flux de densité des ions). Ce phénomène est observé sur la figure 56. En effet, à basses températures, $T_e < 20000$ K, c'est principalement le flux d'ions vers la cathode qui va permettre d'entretenir l'arc.

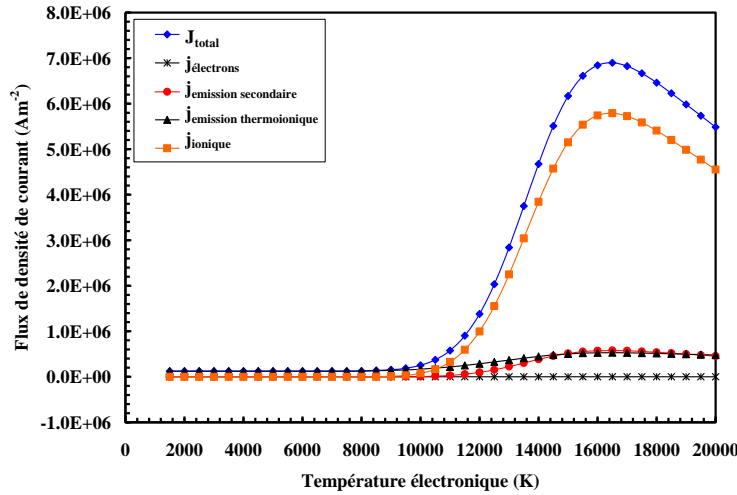


Figure 56. Evolution du flux de densité de courant en fonction de la température électronique. Calcul réalisé à 0,1 MPa, $T_w=3000$ K, $T_e/T_h=1$, $\gamma=0,1$).

3.4.2.3 Effet de la Pression

Comme nous l'avons constaté sur le tableau 9, la chute de tension cathodique et le champ électrique sont des fonctions décroissantes de la pression. Nous observons ce phénomène sur la figure 57 pour une température électronique de 10000 K et pour une température de surface cathodique de 4000 K.

Sur la figure 57-a nous remarquons l'évolution croissante de la chute de tension dans la pré-gaine et l'évolution décroissante de la chute de tension dans la gaine. Nous constatons, qu'à haute pression, la chute de tension cathodique est gouvernée par la chute de tension dans la pré-gaine.

Sur la figure 57-b nous constatons, dans les mêmes conditions de la figure 57-a, que le champ électrique est une fonction décroissante de la pression.

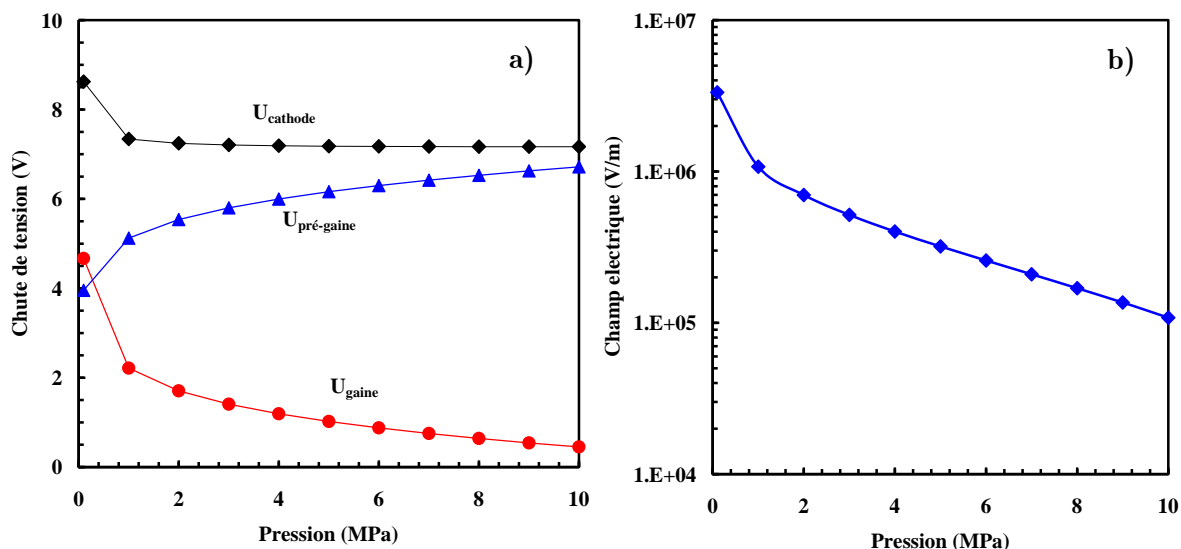


Figure 57. A gauche : évolution de la chute de tension dans la gaine et la pré-gaine en fonction de la pression, pour une température électronique constante de 10000 K et pour une température de surface cathodique de 4000 K. A droite : variation du champ électrique en fonction de la pression dans les mêmes conditions.

Si nous évaluons l'influence de la pression sur la chute de tension dans la gaine et pré-gaine en fonction de la température électronique (cf. figure 58), nous constatons, qu'à faibles températures électroniques ($T_e < 10000$ K), l'influence de la pression sur la chute de tension dans la gaine est quasiment négligeable (cf. figure 58-a). Dans la gaine, la chute de tension varie entre 3 et 10 V quelle que soit la pression et la température utilisée (cf. figure 58-b).

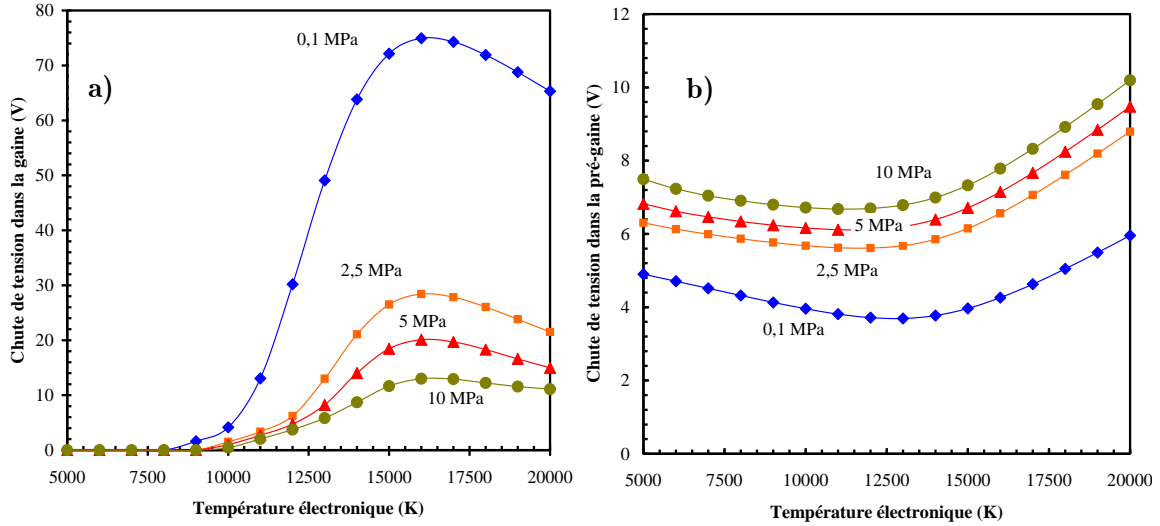


Figure 58. Evolution de la chute de tension dans la gaine (à droite) et de la chute de tension dans la pré-gaine (à gauche) en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression ($\gamma=0,1$, $T_w=3000$ K).

L'influence de la pression sur le flux de densité de courant en fonction de la température électronique est montrée sur la figure 59. Nous constatons que l'influence de la pression sur le flux de densité de courant est quasiment négligeable à basses températures ($T_e < 10000$ K). A hautes températures électroniques ($T_e > 10000$ K), nous constatons que le flux de densité de courant est une fonction décroissante de la pression. En effet, pour $T_e > 10000$ K et à pression atmosphérique, le flux de courant augmente considérablement vers $\sim 4.10^6$ A/m². A plus hautes pressions, le flux de courant ne dépasse pas 1.10^6 A/m².

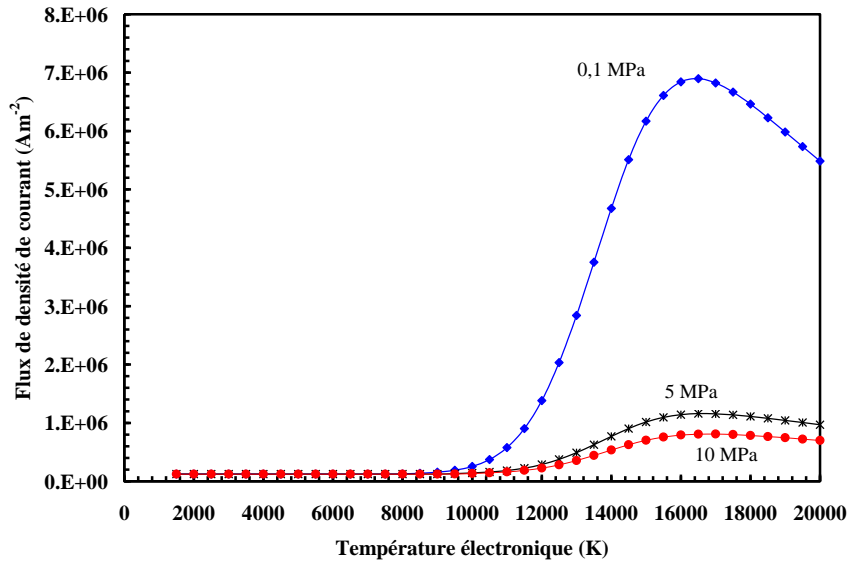


Figure 59. Evolution du flux de courant total en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression ($T_e=10000$ K, $T_w=3000$ K, Argon, $\gamma=0,1$).

3.4.2.4 Influence de la température de la surface cathodique

Comme nous l'avons vu dans le tableau 9 et dans les résultats précédents, la pression est une fonction décroissante de la chute cathodique. Toutefois, si nous analysons l'influence de la température à la surface cathodique sur la chute cathodique en fonction de la pression, nous remarquons (cf. figure 60) que la température à la surface cathodique a une influence plus importante que la pression sur la chute cathodique.

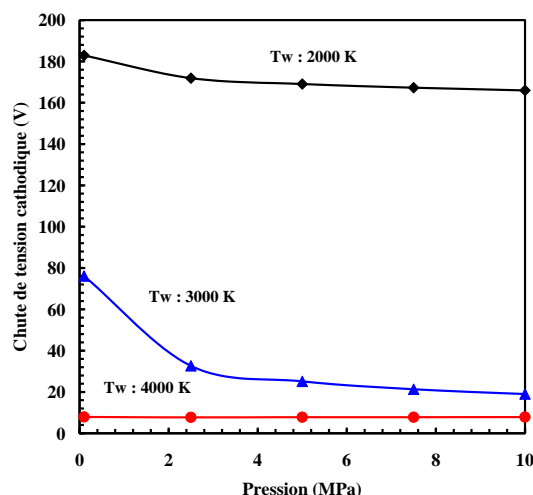


Figure 60. Evolution de la chute de tension totale en fonction de la pression pour différentes valeurs de température de surface cathodique ($T_e = T_h = 10000$ K, $\gamma = 0,1$).

Cette influence de la température à la surface cathodique s'avère très intéressante dans notre étude. En effet, nous constatons sur la figure 61, qu'une brusque diminution de la valeur de la chute de tension a lieu à une température de surface cathodique entre 2000 K et 3000 K quelle que soit la pression utilisée. Nous remarquons que ce phénomène, également observé par Cayla [109] et Benilov [107], nous permet de contrôler l'énergie fournie par la décharge.

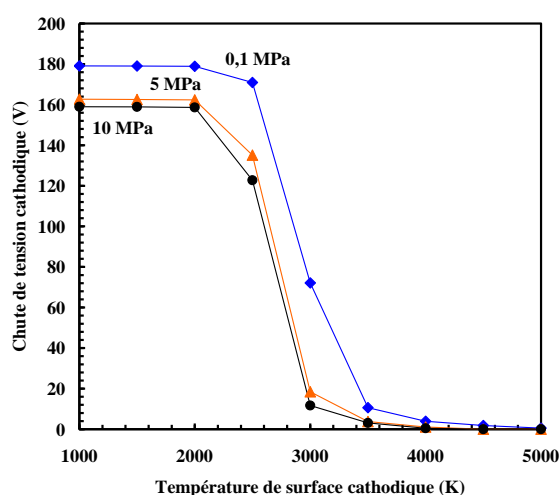


Figure 61. Evolution de la chute de tension dans la zone cathodique en fonction de la température de surface cathodique pour différentes valeurs de pression.

Nous constatons dans la figure 62, la variation du champ électrique (cf. figure 62-a) et de la densité de flux de courant (cf. figure 62-b) en fonction de la température à la surface cathodique pour différentes valeurs de pression. Nous constatons, quelle que soit la pression, d'une part que le champ électrique est une fonction décroissante de la température à la surface cathodique et d'autre part, que la densité de flux de courant est une fonction croissante de la température à la surface cathodique. Nous remarquons également que pour des températures de surface cathodiques élevées, l'influence de la pression devient quasiment négligeable.

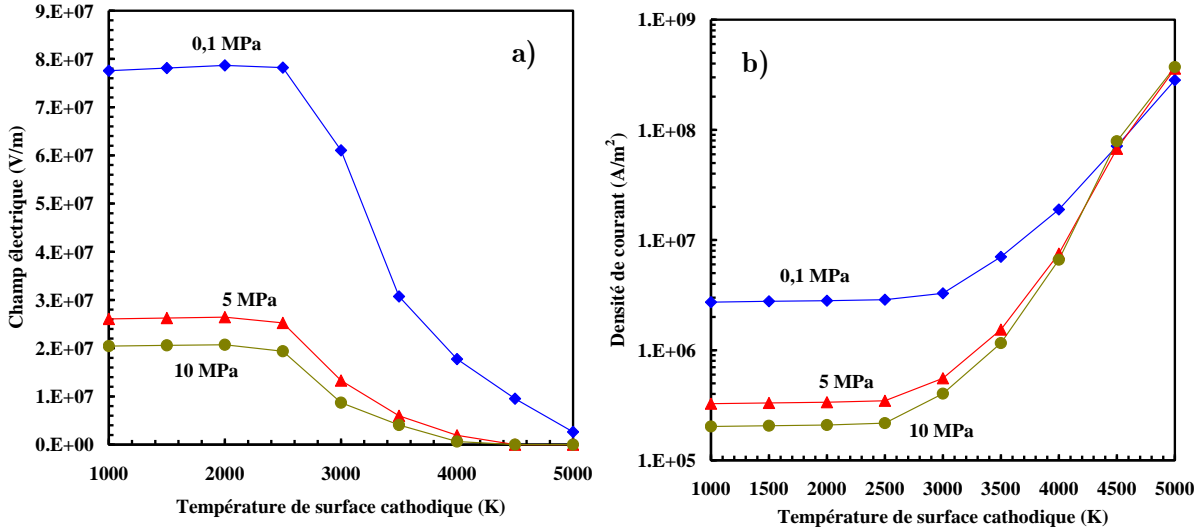


Figure 62. Evolution du champ électrique (à gauche) et de la densité de courant (à droite) en fonction de la température de surface cathodique pour différentes valeurs de pression.

3.4.2.5 Effet des écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique

Dans nos conditions d'étude, le plasma se trouve hors équilibre thermodynamique ou proche de l'équilibre (cf. chapitre 4). C'est pourquoi il est important d'étudier l'influence des écarts par rapport à l'équilibre sur les grandeurs caractéristiques de la zone cathodique. En effet, lorsque $T_e > 10000$ K, l'influence du rapport T_e/T_h sur les grandeurs caractéristique de la zone cathodique est importante. En revanche, lorsque $T_e < 10000$ K, l'influence des écarts par rapport à l'équilibre devient négligeable. Nous pouvons observer ce phénomène caractéristique de la zone cathodique sur les figures 63 et 64.

En général, pour des températures électroniques élevées ($T_e > 10000$ K), l'écart par rapport à l'équilibre favorise la chute de tension dans la gaine et diminue celle de la pré-gaine. Le champ électrique et le flux de courant total augmentent également. Cependant, à faibles températures électroniques ($T_e < 10000$ K), c'est toujours la pré-gaine qui gouverne la chute de tension dans la zone cathodique, et les écarts par rapport à l'équilibre ne semblent pas influencer les grandeurs.

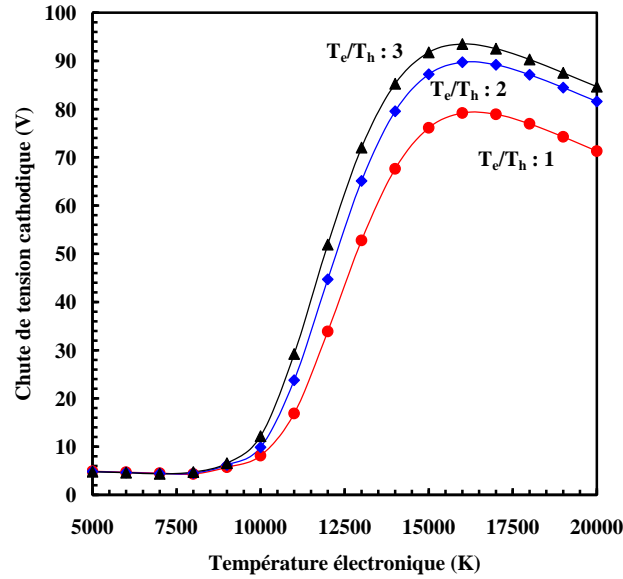


Figure 63. Evolution de la chute de tension totale dans la zone cathodique en fonction de la température électronique pour différents rapports T_e/T_h . Calcul réalisé à pression constante ($P=0,1$ MPa) et pour une température de surface cathodique $T_w=3000$ K.

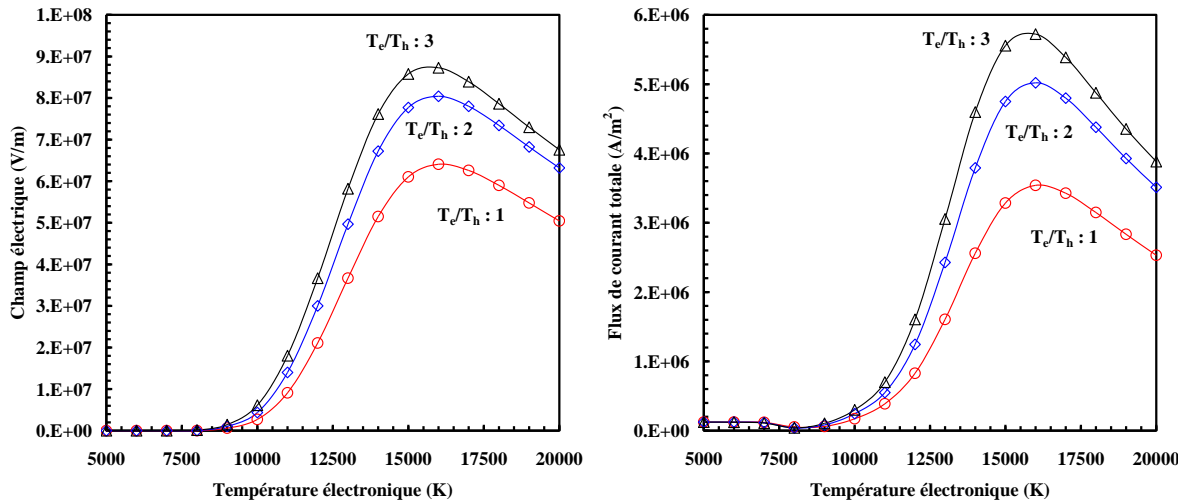


Figure 64. Evolution du champ électrique (à gauche) et du flux de courant total vers la cathode (à droite) en fonction de la température électronique pour différents rapports T_e/T_h . Calcul réalisé à 0,1 MPa et $T_w = 3000$ K.

3.4.2.6 Nature de la cathode

Bien que la cathode utilisée en laboratoire est en tungstène, nous évaluons l'influence de la nature du matériau de la cathode à travers le travail de sortie du matériau (ϕ) et la constante pré-exponentielle (A_R). Le tableau 10 ci-dessous montre les valeurs caractéristiques de ces grandeurs pour le tungstène pur et le tungstène thorié.

Tableau 10. Valeurs caractéristiques de la nature de la cathode : travail de sortie du matériel, constante pré-exponentielle et température de fusion du matériel.

Matériau	ϕ (eV)	A_R (AK ⁻² m ⁻²)	T_{fusion} (K)	Réf.
Tungstène pur	~4,55	$6,02.10^5$	5933	[107]
Tungstène thorié	~2,63	$3,00.10^4$	-	[107]

Sur la figure 65, nous évaluons la densité de courant totale en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de température de surface cathodique (0,1 MPa) et pour deux types de matériau de cathode : la figure 65-a en tungstène pur et la figure 65-b en tungstène thorié.

Nous observons tout d'abord que l'allure des courbes de flux de courant est homogène quelle que soit la température électronique et la température à la surface cathodique, exceptée pour le cas $T_w=3000$ K (cf. figure 65-a) qui chute brusquement à faibles températures électroniques. Nous remarquons ensuite que le flux de courant est plus important à fortes températures de surface cathodique et pour le tungstène thorié (cf. figure 65-b) quelle que soit la température électronique.

Sur la figure 66, nous évaluons la chute de tension cathodique en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de température de surface cathodique (0,1 MPa) et pour deux types de matériau de la cathode : la figure 66-a en tungstène pur et la figure 66-b en tungstène thorié.

Nous remarquons particulièrement que la chute de tension cathodique est une fonction décroissante de la température à la surface cathodique. Il faut remarquer que la chute de tension cathodique augmente brusquement de 10 V à 150 V à une température de surface cathodique de 3000 K et dans le tungstène pur (figure 66-a).

En effet, nous constatons que l'influence de la température à la surface cathodique est plus importante dans le tungstène pur. Toutefois, quel que soit le matériau utilisé, la chute de tension est une fonction croissante de la température électronique et de la température à la surface cathodique.

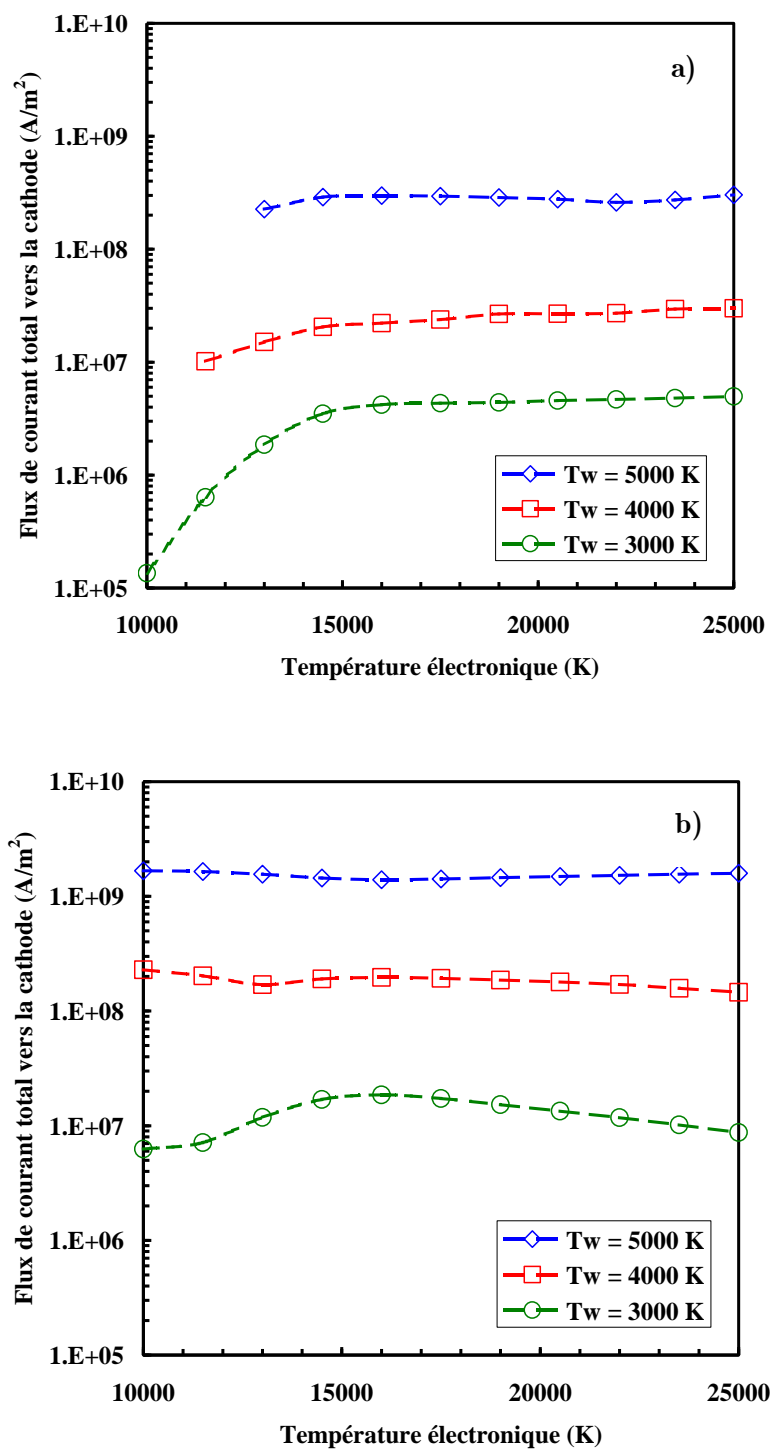


Figure 65. Evolution de la densité de courant totale en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de température de surface cathodique (0,1 MPa). En haut, tungstène pur ; en bas, tungstène thorié.

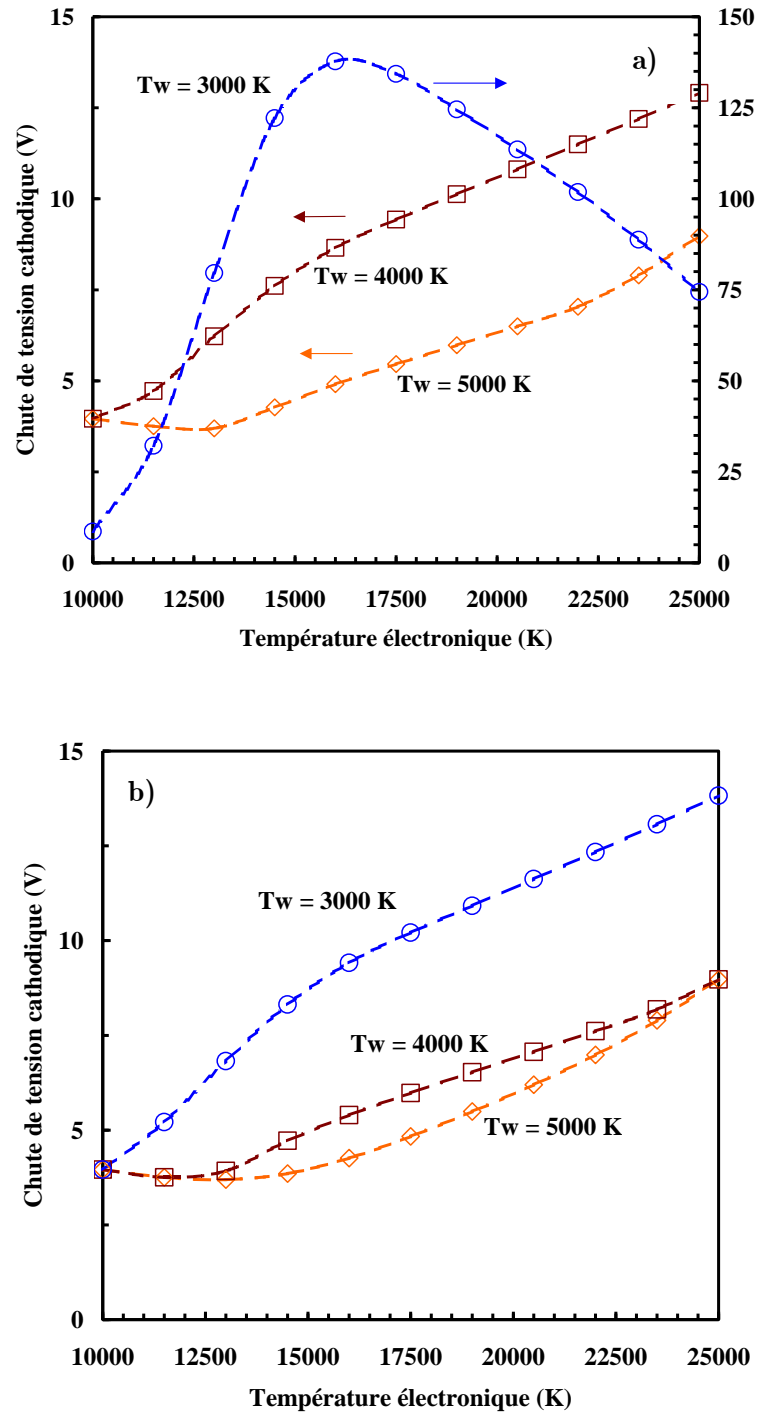


Figure 66. Evolution de la chute de tension totale en fonction de la température électronique pour différents valeurs de température de surface cathodique (0,1 MPa). En haut, tungstène pur ; en bas, tungstène thorié.

3.5 Modélisation de la zone anodique

La zone anodique est étudiée à partir de différentes approches. Nous pouvons d'abord citer les modèles simplifiés à une dimension (1-D) [115] qui sont basés sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- influence de vapeurs métalliques négligeable,
- transfert d'énergie vers le matériel anodique négligeable.

Des approches plus complexes consistent à prendre en considération :

- le couplage des zones voisines avec la colonne d'arc sous l'influence des vapeurs métalliques émises par l'anode [123][124][110],
- l'influence de l'énergie transférée dans le matériel [125][126],
- l'ensemble des deux hypothèses ci-dessus [127][128].

Cependant, en raison de la caractéristique du matériau utilisé dans notre étude (anode en tungstène), l'application d'un modèle simplifié similaire à celui utilisé par [115] nous semble suffisante.

3.5.1 Description du modèle

A l'interface entre le plasma et la surface anodique se trouve un espace fin caractérisé par une importante différence de potentiel axiale. Cet espace n'est pas à l'équilibre thermodynamique [129][130][131][132] ; la température des particules lourdes se trouve proche de la température de la surface anodique (typiquement entre 2000 et 3000 K), tandis que la température électronique est élevée afin de maintenir un fil conducteur entre le plasma et l'électrode [127]. Ainsi, comme dans la zone cathodique, la zone anodique se divise en une structure contenant une zone de charge d'espace (gaine et zone de chute libre) et une zone d'ionisation (pré-gaine). L'épaisseur de la tâche anodique a donc la valeur de la somme des deux zones qui est dans la plupart des cas égale à 10^{-4} m [127].

La distribution du potentiel électrique de ce système diffère légèrement de la distribution de la cathode. En effet, la chute de tension dans la zone de charge d'espace étant négative [115], on suppose que l'anode n'émet pas d'électrons et que le transport de courant est principalement dû à la diffusion des électrons du plasma vers la surface anodique. Ainsi nous pouvons définir cette diffusion par :

$$j_{e,back} = \frac{1}{4} e n_{e,P} v_{e,se}^{th} \exp(-eU_s/k_B T_{e,se}) \quad (3.24)$$

Où U_s représente la chute de tension dans la gaine anodique (U_s varie généralement entre 3 et 8 V [115]). T_s symbolise la température à la surface anodique, $v_{e,se}^{th}$ représente la vitesse thermique moyenne d'un électron et $n_{e,P}$ la densité d'électrons venant du plasma.

Quand la valeur du champ électrique tend vers zéro, le courant électrique est purement diffusif. Ainsi, le flux électronique sortant de l'anode peut s'écrire :

$$j_e = \frac{k_B T_e}{e} \cdot \frac{\vec{\nabla} n_{e,p}}{n_{e,p}} \quad (3.25)$$

Le flux de courant total est donc la somme du flux de courant sortant de l'anode et du flux de courant par diffusion des électrons du plasma vers la surface anodique.

La densité d'électrons à la frontière de la zone anodique s'écrit :

$$n_{e,SE} = n_{e,P} \frac{1}{1 + \frac{e d_{anode} j_{tot}}{k_B \sigma T_e}} \quad (3.26)$$

Où d_{anode} représente l'épaisseur de la zone anodique, σ exprime la conductivité électrique du plasma, j_{tot} le flux de courant total venant du plasma vers l'anode et $n_{e,P}$ la densité d'électrons dans le plasma.

La chute de tension dans la pré-gaine, U_{ps} , est calculée par l'équation (3.2). La chute de tension dans la gaine est calculée avec :

$$U_s = \frac{k_B T_e}{e} \log \left(e n_{e,SE} v_e^{th} / 4 j_{tot} \right) \quad (3.27)$$

Le flux d'énergie de la surface anodique s'écrit de la même façon que dans la zone cathodique :

$$q_s = q_{s,rad} + q_{s,e,back} + q_{s,a} \quad (3.28)$$

Avec $q_{s,rad}$ représentant le refroidissement par rayonnement thermique ; $q_{s,e,back}$ exprimant le chauffage par retro-diffusion électronique ; et $q_{s,a}$ la conduction thermique de neutres. Chacun de ces termes s'exprime par :

$$q_{s,rad} = \varepsilon_{sb} C_{sb} T_s^4 \quad (3.29)$$

$$q_{s,e,back} = j_{e,back} \left(2 k_B T_{e,se} + A_{eff} \right) \quad (3.30)$$

$$q_{s,a} = -\lambda_a \vec{\nabla} T_h \quad (3.31)$$

Où C_{ab} représente la constante de Stefan-Boltzmann ayant pour valeur $\sim 5,67.10^{-8}$ W/m². ε_{ab} exprime le coefficient d'émission de surface (pour le tungstène) en fonction de la température à la surface anodique (T_s) dont la formule s'écrit [128] :

$$\varepsilon_{sb} = -0,0266 + 1,8197.10^{-4} T_s - 2,1946.10^{-8} T_s^2 \quad (3.32)$$

3.5.2 Méthode de calcul

De la même façon que dans la zone cathodique, un bilan d'énergie sur les flux de courant nous permet d'accéder à la chute de tension U_s dans la gaine anodique. Nous accédons ensuite au flux de courant total dans la zone anodique, puis nous remontons aux valeurs de la densité d'électrons à l'interface gaine-pré-gaine ($n_{e,SE}$) et à la chute de tension dans la pré-gaine (U_{ps}).

3.5.3 Résultats

3.5.3.1 Effet de la pression

La figure 67 représente l'influence de la pression sur l'épaisseur de la zone anodique. Notons que cette grandeur varie entre 10^{-4} et 10^{-3} m comme cela est observé dans la littérature [127]. A haute pression, l'épaisseur s'établit vers des valeurs proches de 10^{-4} m.

Les figures 68 et 69 représentent la variation de la chute de tension et de la densité du courant total vers l'anode en fonction de la température électronique et de la pression. La température de la surface anodique est fixée à 2000 K et le rapport $T_e/T_h = 1$.

Notons que les deux résultats varient peu avec l'augmentation de la température et l'augmentation de la pression. La chute de tension anodique varie entre 2 et 6 V. La chute de tension diminue à hautes pressions et faibles températures électroniques. La valeur maximale est atteinte vers 5 V à 0,1 MPa et $T_e = 15000$ K.

Le flux de courant total vers l'anode est de l'ordre de 1.10^8 Am $^{-2}$ à faibles températures, $T_e = 15000$ K, et basses pressions. A haute pression et températures élevées, $T_e = 15000$ K, la valeur maximale obtenue est de 14.10^8 Am $^{-2}$.

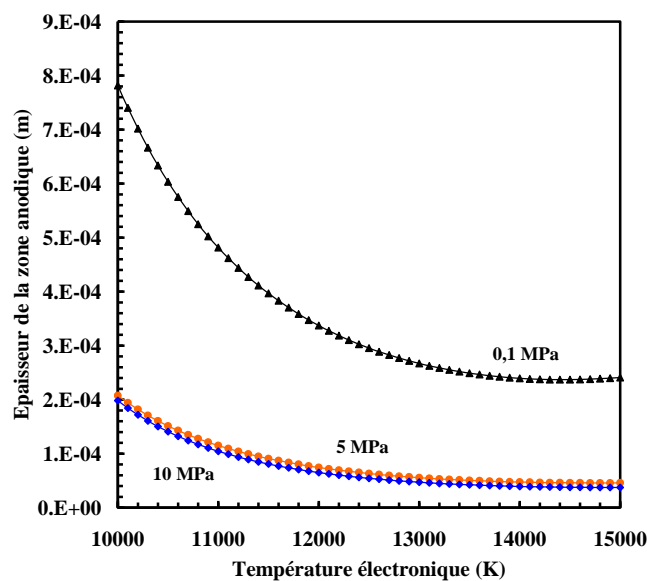


Figure 67. Variation de l'épaisseur de la zone anodique en fonction de la température électronique pour différentes pressions.

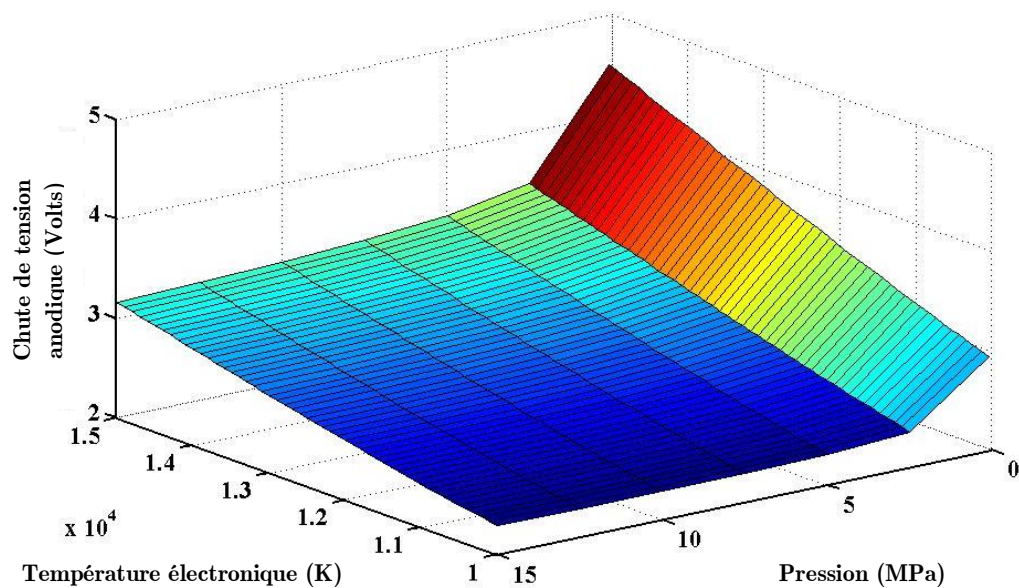


Figure 68. Evolution de la chute de tension anodique en fonction de la température électronique et de la pression ($T_e/T_h=1$, $T_s=2000$ K).

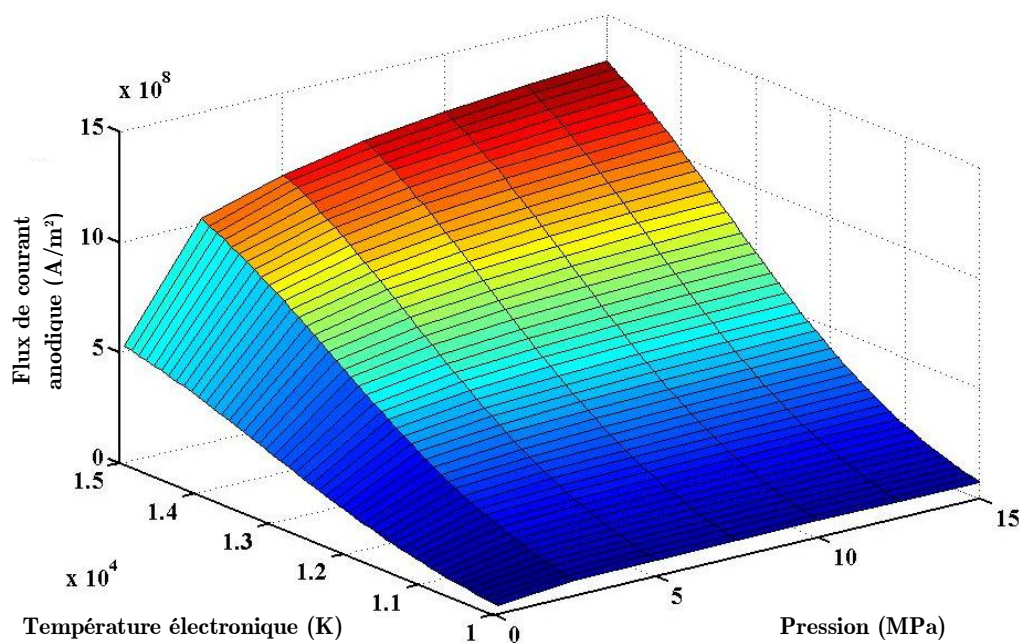


Figure 69. Evolution de la densité de courant total vers l'anode en fonction de la température électronique et de la pression ($T_e/T_h=1$, $T_s=2000$ K).

3.5.2.2 Effet des écarts par rapport à l'équilibre

Les figures 70 et 71 illustrent la chute de tension anodique et la densité de courant vers l'anode en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du rapport T_e/T_h . L'étude est réalisée à une pression constante de 0,1 et 10 MPa et à une température de surface anodique égale à 2000 K. Nous constatons que la valeur de la chute anodique est plus importante aux faibles températures électroniques lorsque la pression est élevée et pour un rapport T_e/T_h important. A plus hautes températures ($T_e > 15000$ K), l'influence du rapport T_e/T_h semble négligeable.

En ce qui concerne le flux de courant, on constate qu'il est plus important quand le rapport T_e/T_h augmente. Il en est de même à haute pression.

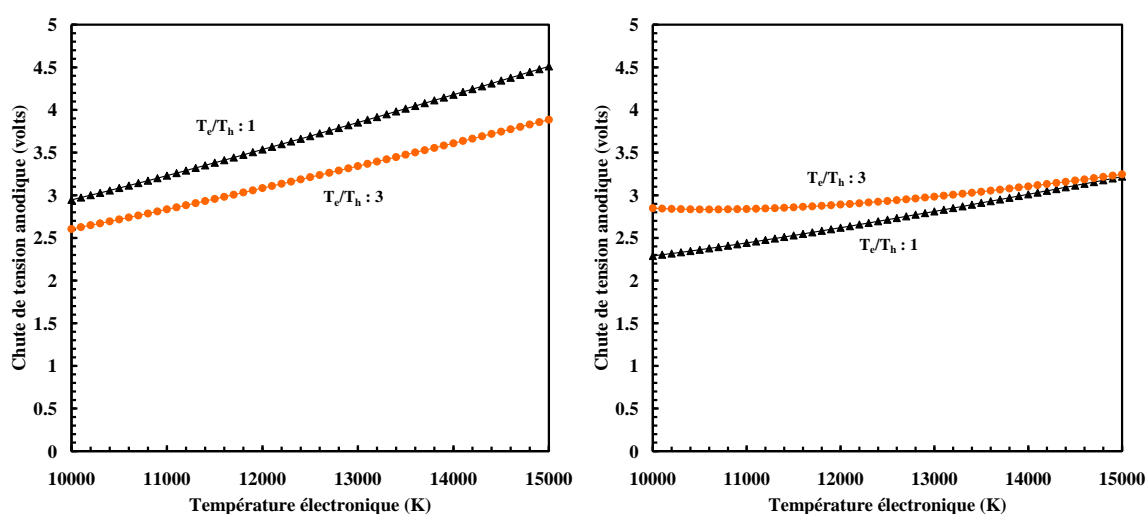


Figure 70. Evolution de la chute de tension anodique en fonction de la température électronique (à gauche : 0,1 MPa ; à droite : 10 MPa ; $T_s=2000$ K).

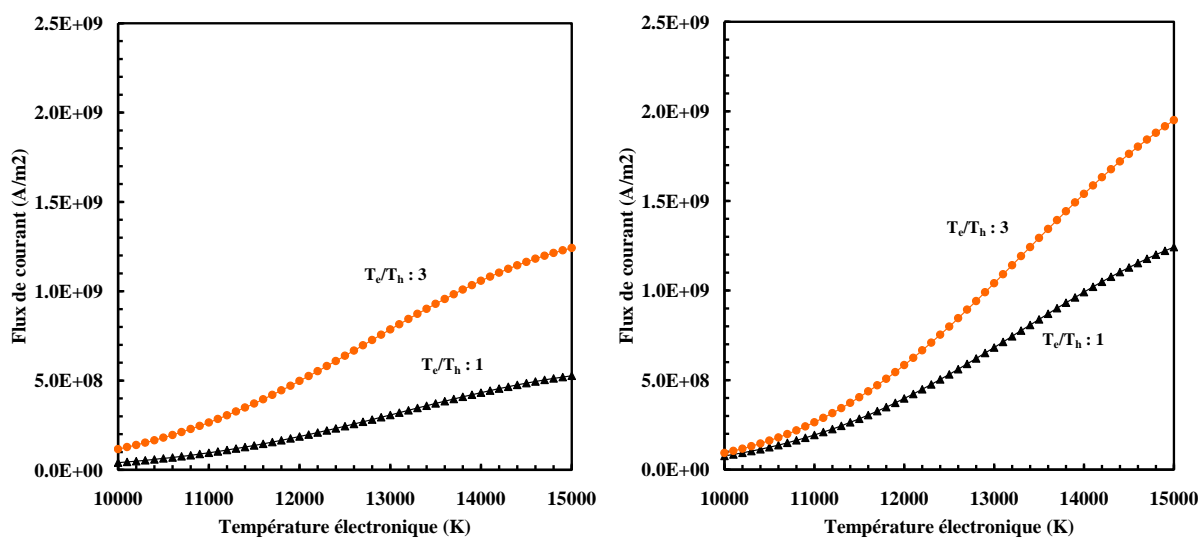


Figure 71. Evolution de la densité de courant totale en fonction de la température électronique (à gauche : 0,1 MPa ; à droite : 10 MPa ; $T_s=2000$ K).

3.6 Conclusions

Ce chapitre a été consacré à l'étude des phénomènes qui ont lieu au voisinage des électrodes, à savoir : dans les zones cathodique et anodique. L'étude de ces phénomènes nous a permis d'accéder aux chutes de potentiel dans chaque zone caractéristique de la décharge d'arc. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les théories et les approches proposées dans la littérature. Le modèle qui a été développé dans le cadre de ce travail prend en considération essentiellement les paramètres suivants : pression, courant, écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique (T_e/T_h) et nature des électrodes. Les écarts par rapport à l'équilibre et l'influence de la pression (éloignement de l'état de gaz parfait) ont été introduits grâce à la méthode de calcul de la composition d'un plasma à 2-Températures qui a été développée dans le chapitre précédent (cf. section 2.2, chapitre 2).

L'objectif du modèle a été : d'une part de comprendre l'influence des paramètres d'étude sur les chutes de potentiel, d'autre part d'expliquer, de façon théorique, les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 6.

Dans ce chapitre, nous avons d'abord évalué les grandeurs caractéristiques de la zone cathodique dans différentes conditions. Nous avons comparé les résultats de notre modèle avec ceux obtenus par Benilov et al. [107] dans les mêmes conditions ($n_e = n_i = n_a = 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $T_e = T_h = 10000 \text{ K}$, $k_{rec} \sim 10^{-38} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$, $D_{io} \sim 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$). Les résultats se sont avérés tout à fait satisfaisants.

Nous avons ensuite évalué notre modèle de calcul au voisinage des électrodes en prenant en compte les écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique et de l'augmentation de la pression. Nous avons constaté que la longueur de Debye et la distance de recombinaison diminuent avec l'augmentation de la pression. La longueur de la zone de charge d'espace, varie d'environ 1/10 entre 0,1 et 10 MPa. La distance de recombinaison semble s'établir à des pressions supérieures à 6 MPa. La zone de relaxation d'électrons ne semble pas être influencée par la pression.

En ce qui concerne les écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique, nous avons constaté que le terme le plus sensible était la distance de recombinaison. Plus on s'écarte de l'équilibre thermodynamique, plus les zones d'ionisation et de charge d'espace sont petites. La zone d'ionisation se réduit de l'ordre de 1/10, tandis que l'épaisseur de la gaine varie peu. La zone de relaxation d'électrons ne semble pas être influencée par l'écart par rapport à l'ETL.

Nous avons constaté que les chutes de tension dans les zones cathodiques et anodiques sont peu influencées par l'augmentation de la pression et par les variations des écarts par rapport

à l'équilibre thermodynamique. En revanche, nous avons remarqué que la chute de tension cathodique est très sensible à l'augmentation de la température à la surface cathodique. Résultat qui nous a semblé particulièrement intéressant pour expliquer le comportement de l'arc observé en laboratoire.

En résumé, nous avons constaté que les distances caractéristiques de zones situées au voisinage des électrodes sont des fonctions décroissantes de la pression, que l'augmentation de la pression a une influence mineure sur les chutes de tension cathodiques et anodiques et enfin, que la chute de tension cathodique varie sensiblement avec la température de la surface cathodique.

Enfin, le modèle développé ici permet, à partir des paramètres d'entrée tels que les températures électroniques et de particules lourdes (ou ratio T_e/T_h), les températures à la surface des électrodes et la pression, d'estimer théoriquement le comportement courant-tension de la décharge étudiée.

Toutefois, des études sont encore nécessaires, notamment sur l'étude de la composition des gaz plus complexes ou mélanges. En effet, les données nécessaires pour le calcul de ces types de composition restent relativement rares dans la littérature. L'étude du comportement et de transfert d'énergie des électrodes reste également un sujet nécessaire à approfondir.

Références

- [103] Vacquie S., “L’arc électrique”, édition Eyrolles, ISBN 2-212-05822-5, 2000.
- [104] Hsu K. C., et Pfender E., “Analysis of the cathode region of a free-burning high intensity argon arc”, J. Appl. Phys. 54 (7), 1983.
- [105] Riemann K-U., “The Bohm criterion and sheath formation”, J. Phys. D : Appl. Phys., 24, 493-518, 1991.
- [106] Riemann K-U., “Consistent analysis of a weakly ionized plasma and its boundary layer”, J. Phys. D : Appl. Phys., 25, 1432-1442, 1992.
- [107] Benilov M. S., et Marotta A., “A model of the cathode region of atmospheric pressure arcs”, J. Phys. D : Appl. Phys., 28, 1869-1882, 1995.
- [108] Benilov M. S., “The ion flux from a thermal plasma to a surface”, J. Phys. D : Appl. Phys., 28, 286-294, 1995.
- [109] Cayla F., Gonzalez J. J., Freton P., et Teulet Ph., “Modélisation de l’interaction arc-cathode”, CAE 2007.
- [110] Li He-Ping, et Benilov M. S., “Effect of a near-cathode sheath on heat transfer in high-pressure arc plasma”, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, p. 2010-2017, 2007.
- [111] Benilov M. S., Cunha M. D., et Faria M. J., “Variations of the pattern of current transfert to thermionic cathodes”, ICOPS 2008.
- [112] Roth J. R., “Industrial plasma engineering”, vol. 1 : principles, pp. 281, 1995.
- [113] Delalondre C., et Simonin O., “Modelling of high intensity arcs including a non-equilibrium description of the cathode sheath”, J. Physique Coll. 51, p. 199-206, 1990.
- [114] Kaddani A., Delalondre C., Simonin O., et Minoo H., Proc. 3rd European Congress on Thermal Plasma Processes (Aachen), 19-21, p. 167-75, 1995.
- [115] Wendelstorf V. J., “Ab initio modelling of the thermal plasma gas discharge (electric arcs)”, thèse de Doctorat, 2002.
- [116] Schmitz H., et Riemann K-U., “Consistent analysis of the boundary layer of a Saha plasma”, J. Phys. D : Appl. Phys., 34, 1193-1202, 2001.
- [117] Schmitz H., et Riemann K-U., “Analysis of the cathodic region of atmospheric pressure discharges”, J. Phys. D : Appl. Phys., 35, 1727-1735, 2002.
- [118] Benilov M. S., “Multifluid equations of a plasma with various species of positive ions and the Bohm criterion”, J. Phys. D : Appl. Phys., 29, 364-368, 1996.
- [119] Lhumann J., ICPIG XXIV, 1999, Warsaw, Vol. 1, p13.
- [120] Nandelstädt D., ICPIG XXIV, 1999, Warsaw, Vol. 1, p15.
- [121] Phelps A.V., et Petrovic Z., “Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons”, Plasma Sources Sci. Technol., 8, r21-r44, 1999.

-
- [122] Cayla F., Gonzalez J.-J., et Freton P., “Etude de la zone cathodique dans un arc d’argon à des pressions proches de la pression atmosphérique dans le cadre d’un modèle à une dimension”, Rapport de stage, Université Paul Sabatier, 2004.
- [123] Choo R.T.C., Szekely J., et Westhoff R. C., “Modelling of high-current arcs with emphasis on free surface phenomena in the weld pool”, *Weld. Res. Suppl.* p. 346 – 61, 1990.
- [124] Goodarzi M., Choo R., et Toguri J. M., “The effect of the cathode tip angle on the GTAW arc and weld pool : I. Mathematical model of the arc”, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 30. p. 2744-56, 1997.
- [125] Menart J., et Lin L., “Numerical study of a free burning argon arc with copper contamination from the anode”, *Plasma Chem. Plasma Process.* 19, p. 153-70, 1999.
- [126] Zhao G. Y., Dassanayake M., et Etemadi K., “Numerical simulation of a free-burning argon arc with copper evaporation from the anode”, *Plasma Chem. Plasma Process.* 10, p. 87-99, 1990.
- [127] Lago F., Gonzalez J. J., Freton P., et Gleizes A., “A numerical modelling of an electric arc and its interaction with the anode : Part I. The two-dimensional model”, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 37, p. 883 – 897, 2004.
- [128] Gonzalez J. J., Lago F., Freton P., Masquère M., et Franceries X., “Numerical modelling of an electric arc and its interaction with the anode : Part II. The three-dimensional model-influence of external forces on the arc column”, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 38, p. 306 – 318, 2005.
- [129] Zhu P., Lowke J. J., Morrow R., et Haïdar J., “Prediction of anode temperature of free burning arcs”, *J. Phys. D:Appl. Phys.* 28. p. 1369-76, 1995.
- [130] Dinulescu H., et Pfender E., “Analysis of the anode boundary layer of high intensity arcs”, *J. Appl. Phys.* 51, p. 3149-57, 1980.
- [131] Tanaka M., Ushio M., et Wu C. S., “One-dimensional analysis of the anode boundary layer in free-burning argon arcs”, *J. Appl. Phys.* 32, p. 605-11, 1999.
- [132] Wu C. S., Ushio M., et Tanaka M., “Modelling the anode boundary layer of high-intensity argon arcs”, *Comput. Mater. Sci.* 15, p. 302-10, 1999.

Chapitre 4

Modélisation de la colonne positive de l'arc

4.1 Introduction

Ce chapitre aborde la modélisation numérique du comportement de la colonne positive de l'arc dans l'hypothèse d'un plasma à deux températures et à haute pression.

En toute rigueur, il existe toujours des écarts par rapport à l'équilibre dans un arc, autour des zones externes du plasma (zone cathodique et anodique) et le bord latéral. Dans la colonne positive d'arc, les écarts par rapport à l'équilibre peuvent déterminer de façon décisive le comportement du plasma. Ceci est souvent le cas des arcs à faible intensité ou des régions de trempe où la cinétique chimique est importante [133].

Du point de vue de la modélisation numérique, ces conditions d'écart par rapport à l'équilibre peuvent être étudiées au moyen d'un modèle qui considère les électrons et les particules lourdes comme deux fluides qui se trouvent à températures différentes : la température cinétique des électrons et la température cinétique des particules lourdes.

C'est pourquoi, nous introduisons, dans la partie qui suit, la méthode de calcul d'un plasma à deux températures et à haute pression (éloignement de l'état de gaz parfait) développée dans le chapitre 2, dans les équations de conservation nécessaires pour la modélisation du comportement de la colonne positive de l'arc.

L'objectif de cette modélisation repose essentiellement sur l'analyse des écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique dans la colonne d'arc et l'analyse de la caractéristique courant-champ électrique appliquée à une décharge d'argon à haute pression dans l'optique de mieux expliquer, de façon théorique et grâce aux résultats obtenus à partir du modèle dans les zones voisines aux électrodes, les résultats obtenus en laboratoire (cf. chapitre 6).

4.2 Equations et conditions aux limites

Par rapport au système d'équations présenté dans le chapitre 5, qui correspond à un milieu en équilibre thermodynamique local, le problème contient trois inconnues (n_i , T_e et T_h) ainsi que trois équations qui remplacent l'équation de conservation de l'énergie qui s'écrivent :

Conservation des ions :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r n_i u_r) + \frac{\partial}{\partial z} (n_i u_z) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{amb} \frac{\partial n_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{amb} \frac{\partial n_i}{\partial z} \right) + S_i \quad (4.1)$$

où D_{amb} est le coefficient de diffusion ambipolaire et S_i est le terme source qui représente la production/perde d'ions.

Conservation de l'énergie des électrons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{3}{2} k_b T_e n_e \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{5}{2} k_b T_e n_e u_r \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{5}{2} k_b T_e n_e u_z \right] = \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) + \frac{5}{2} \frac{k_b}{e} \left(j_r \frac{\partial T_e}{\partial r} + j_z \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) + J_e E - S_e \end{aligned} \quad (4.2)$$

Les termes à droite de l'égalité représentent respectivement les transferts d'énergie par conduction, le transfert de l'enthalpie des électrons, le chauffage par effet Joule et l'énergie perdue par collisions élastiques et inélastiques.

Le terme source S_e s'exprime comme la somme de trois contributions : le transfert d'énergie par collision élastique entre les électrons et les particules lourdes ($S_{eh}^{elastique}$), les pertes par rayonnement (S_{rad}) et les pertes par ionisation (S_{ion}). La première contribution a été décrite dans la section 3.5. Le terme des pertes par rayonnement décrit l'énergie perdue par interaction électron-ion (rayonnement de freinage, $S_{ff}^{e-ArII} + S_{fb}$), par interaction électron-neutre (S_{ff}^{e-ArI}) et par recombinaison radiative. La contribution du rayonnement par transition libre-libre (S_{ff}^{e-ArII} , S_{ff}^{e-ArI}) et libre-liée (S_{fb}) est celle utilisée par Benoy et al. [134] :

$$S_{ff}^{e-ArII} + S_{fb} = 4\pi n_e^2 \sum_{i=0}^3 f_i T_e^i \quad (4.3)$$

$$S_{ff}^{e-ArI} = 4\pi n_e^2 \left(\frac{6C_1 k_B}{hc} \right) \frac{T_e^{2.5}}{\alpha} Q_{mom}^{e-ArI}(T_e) \quad (4.4)$$

où f_i et C_1 sont les coefficients d'ajustement de l'équation (4.3) et (4.4) qui se trouvent dans le Tableau 11 [135]. h , c et α sont respectivement la constante de Planck, la célérité de la

lumière et le degré d'ionisation (cf. chapitre 1, équation 1.21). $Q_{mom}^{e-ArI}(T_e)$ est la section efficace de transfert de quantité de mouvement entre les électrons et les atomes d'argon.

La perte d'énergie due à l'ionisation des atomes d'argon est calculée par l'expression :

$$S_{e-ArII} e(E_{I+} - \delta E) \quad (4.5)$$

où S_{e-ArII} est le terme source de la conservation de l'espèce Ar^+ . Ce terme a été présenté dans la section 2.2 du chapitre 2 de ce manuscrit. E_{I+} est l'énergie d'ionisation d'un atome d'argon dans son état fondamental et δE est l'abaissement de l'énergie d'ionisation qui a pour valeur :

$$\delta E = 2,086 \times 10^{-11} \sqrt{\frac{2n_e}{T_e}} \quad (4.6)$$

Tableau 11. Coefficients utilisés dans l'équation (4.3) et (4.4). [135]

C_1 (W m ² K ^{-3/2} sr ⁻¹)	f_0 (W m ³)	f_1 (W m ³ K ⁻¹)	f_2 (W m ³ K ⁻²)	f_3 (W m ³ K ⁻³)
$1,026 \times 10^{-34}$	$-3,811 \times 10^1$	$-1,530 \times 10^{-4}$	$1,330 \times 10^{-8}$	$-3,570 \times 10^{-13}$

Conservation de l'énergie des particules lourdes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{3}{2} k_B T_l n_l \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{5}{2} k_B T_l n_l u_r \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{5}{2} k_B T_l n_l u_z \right] = \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa_l \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_l \frac{\partial T_l}{\partial z} \right) + S_e^{elastique} \end{aligned} \quad (4.7)$$

où n_h est la densité de particules lourdes qui est égale à la somme des densités des atomes et d'ions ($n_h = n_{ArI} + n_{ArII}$). Dans cette expression, le terme de chauffage par effet Joule occasionné par le courant ionique a été négligé. Le transport d'énergie par conduction est exprimé par la conductivité thermique, κ_l .

Dans les équations, nous introduisons la loi de gaz parfait corrigée pour les conditions à haute pression (cf. section 2.2.1, chapitre 2). Les propriétés thermodynamiques et les coefficients de transport sont calculés à partir des expressions décrites dans le chapitre 2.

Les équations sont implémentées dans l'environnement Fluent v6.2.23 à l'aide d'UDFs (« User defined functions »). Le domaine de calcul représente une tranche de la colonne positive de l'arc (cf. Figure 72) qui représente la zone d'étude.

Dans cette étude, nous supposons que les gradients axiaux de toutes les grandeurs sont nuls, et que la vitesse et le champ électrique ont uniquement une composante axiale de valeur constante :

$$\overline{AB} = \overline{BD} : u_r = 0, u_z = U, E_r = 0, E_z = E, \frac{\partial T_e}{\partial z} = \frac{\partial T_h}{\partial z} = \frac{\partial n_e}{\partial z} = 0$$

Les conditions aux limites sur l'axe sont les suivantes :

$$\overline{AD} : u_r = 0, \frac{\partial u_z}{\partial r} = \frac{\partial T_e}{\partial r} = \frac{\partial T_h}{\partial r} = \frac{\partial n_e}{\partial r} = 0 ;$$

Enfin, au bord de la colonne de l'arc (distance correspondant au rayon de la colonne) :

$$\overline{BC} : u_r = 0, u_z = U, \frac{\partial T_e}{\partial r} = 0, T_h = 300 \text{ K}, \frac{\partial n_e}{\partial r} = 0.$$

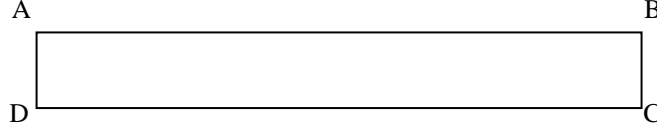


Figure 72. Domaine de calcul avec l'approche 2D axisymétrique.

Une série de calculs est donc réalisée en fonction de la vitesse axiale, du champ électrique et de la pression. Pour chaque calcul, l'intensité de courant est calculée par l'intégrale radiale de la loi d'Ohm :

$$I = 2\pi E \int_0^R \sigma(r) r dr \quad (4.8)$$

Ce qui nous permet de tracer le courant en fonction de la tension par unité de longueur (courbe caractéristique $I-E$).

4.3 Résultats

L'analyse de la colonne positive de l'arc porte sur l'influence de la pression, sur le caractère de la colonne de l'arc, sur la distribution des espèces, sur les températures (T_e , T_h) ainsi que sur les propriétés tout au long du rayon de la colonne.

Pour nos calculs, nous considérons un rayon caractéristique de la tranche de zone d'arc de 1 mm, ainsi qu'une température, au bord de la colonne, de particules lourdes constante et égale à 300 K. Précisons que cette température est justifiée par les résultats obtenus dans notre calcul de la section 5.6.

Tous ces calculs sont réalisés dans l'argon pur.

4.3.1 Caractéristique de la colonne d'arc

Dans cette section, nous étudions l'influence de la pression sur le caractère de la colonne positive d'arc. La Figure 73 montre l'évolution du champ électrique en fonction de l'intensité de courant dans la colonne positive de l'arc. Celle-ci indique que la colonne est proche de l'ETL dans nos conditions de travail, à savoir $I < 1$ A. En effet, nous pouvons dire que la

colonne d'arc se situe en transition entre les régimes non-thermique et thermique¹⁴. Pour des valeurs de courant supérieures à 1 A, le passage vers le régime thermique est atteint.

L'influence de la pression est observée également sur la Figure 73. Notons que pour une même valeur de courant, le champ électrique augmente en fonction de l'augmentation en pression. Ce qui veut dire que la tension nécessaire pour entretenir la décharge à haute pression et par unité de longueur doit être plus importante. Nous pouvons encore remarquer que l'augmentation de la pression accélère le passage vers le régime thermique. En effet, à pression atmosphérique, le passage vers l'équilibre thermodynamique se fait vers des courants supérieurs de 1 A. Cependant, à haute pression, ce passage se fait plus tôt, vers des valeurs de courants inférieurs de 1 A. Nous pouvons observer ce phénomène plus en détail dans la section suivante qui traite de la distribution des températures.

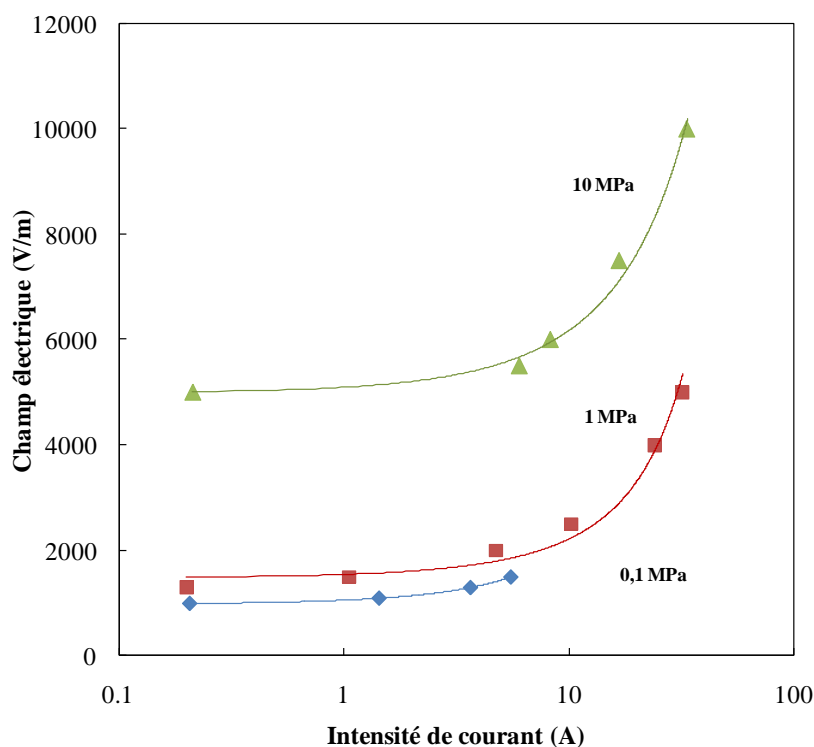


Figure 73. Evolution du champ électrique en fonction de l'intensité de courant dans la colonne positive de l'arc pour différentes valeurs de pression et dans une décharge d'argon.

Un récapitulatif des valeurs obtenues grâce au modèle à 2-T sur la tension et sur le courant pour différentes valeurs de pression et de champ électrique est indiqué dans le Tableau 12. Constatons que la valeur de l'intensité de courant est une fonction décroissante de la pression et croissante du champ électrique.

¹⁴ Régime de la décharge dans lequel toutes les espèces de particules (électrons, ions, atomes, molécules) ont des températures voisines caractérisé par une pente positive de sa courbe I-V.

Notons que la valeur du champ électrique varie peu dans le domaine de courant qui nous intéresse ($I < 1$ A).

En effet, si nous considérons que la longueur de la colonne positive mesure 0,5 mm, la chute de tension dans la colonne positive varie faiblement en fonction de la pression. Dans ces conditions, la chute de tension est mesurée < 1 V à 0,1 MPa et $\sim 2,5$ V à 10 MPa.

Tableau 12. Récapitulatif de résultats obtenus par le modèle à 2-T sous l'influence de la pression (0,1, 1 et 10 MPa ; argon).

E (V/m)	I = f(P)		
	0,1	1	10
1000	0,20	-	-
1500	5,50	0,23	-
2500	13,80	10,20	-
4000	-	24,10	-
5000	-	31,90	0,21

4.3.2 Analyse de la distribution de la température

Nous observons sur la Figure 74 la distribution des températures (T_e et T_h) en fonction du rayon de la colonne positive pour un champ électrique constant (1000 et 5000 V/m) pour différentes valeurs de pression (0,1 et 10 MPa). Cette figure montre qu'à basse pression la fréquence des collisions n'est pas suffisamment importante pour « thermaliser » le gaz et lui approcher de l'équilibre thermodynamique. Le milieu est donc hors équilibre thermodynamique.

En revanche, lorsque la pression augmente, la fréquence de collision entre les particules augmente dû à l'augmentation de la densité du plasma favorisant l'état d'équilibre thermodynamique proche de l'axe. Loin de l'axe, les écarts entre les températures révèlent le caractère proche de l'ETL.

Nous pouvons ainsi constater que l'ETL est favorisé par les forts courants et les hautes pressions. Ce phénomène s'explique de la façon suivante : dès que la pression augmente, le nombre de particules par unité de volume augmente parallèlement, ce qui favorise l'échange d'énergie par collision entre les particules. Ainsi, la température de particules lourdes s'approche plus rapidement de celle des électrons.

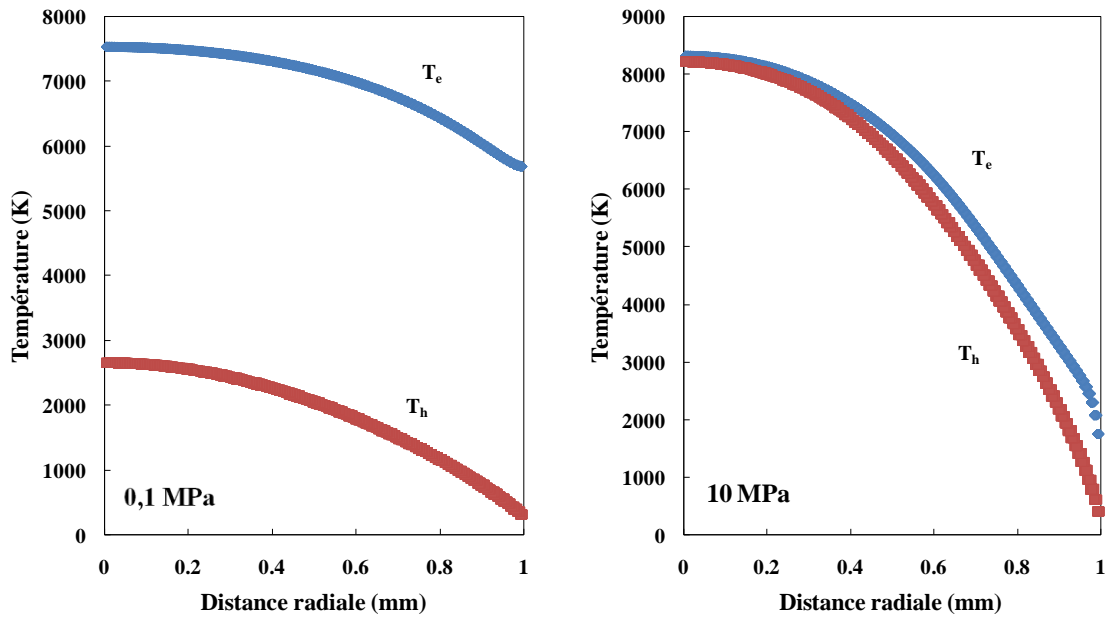


Figure 74. Distribution des températures dans une décharge d'argon en fonction de l'axe radial de la colonne positive pour différentes valeurs de pression, 0,1 et 10 MPa et pour un courant constant de 0,2 A.

La Figure 75 indique la variation du rapport T_e/T_h en fonction de la distance radiale de la colonne positive de l'arc pour une pression de 0,1 et 10 MPa. La valeur du rapport représente les écarts par rapport à l'équilibre qui varient entre 2 et 10 à 0,1 MPa et entre 1 et 4 à 10 MPa.

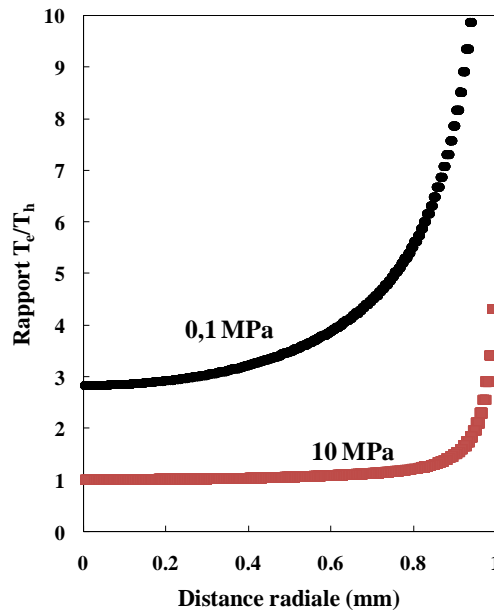


Figure 75. Distribution du rapport T_e/T_h dans une décharge d'argon en fonction de l'axe radial de la colonne positive pour différents de pression 0,1 MPa et pour un courant constant de 0,2 A.

En conclusion, nous pouvons dire que la colonne positive de l'arc est loin de l'ETL vers des valeurs de champ électrique proches à 1000 V/m et à pression atmosphérique. Pour des valeurs de pression plus importante et pour une même valeur de courant, la colonne positive de la décharge s'approche rapidement de l'ETL.

4.3.3 Analyse de la conductivité électrique

La Figure 76 présente la distribution de la conductivité électrique dans une décharge d'argon en fonction du rayon de la colonne positive de l'arc pour différentes valeurs de pression et de champ électrique 0,1 MPa à 1000 V/m et 10 MPa à 5000 V/m. Conditions qui correspondent à une intensité de courant $\sim 0,2$ A obtenue à partir de la loi d'Ohm (cf. équation 4.8).

Considérant que la conductivité électrique indique la zone où l'arc peut se développer, nous pouvons donc estimer le rayon de la décharge.

Notons sur la Figure 76 que le rayon de la décharge diminue avec l'augmentation de la pression. Ce rayon varie entre $\sim 0,8$ mm à 0,1 MPa et $\sim 0,5$ mm à 10 MPa. Des valeurs du même ordre de grandeurs obtenues dans la section 5.6), nous permettent de montrer la cohérence des valeurs utilisées pour la modélisation de l'écoulement.

Nous pouvons conclure que l'augmentation de la pression va réduire le diamètre de la décharge assurant ainsi le passage du courant dans une zone très étroite de forte puissance.

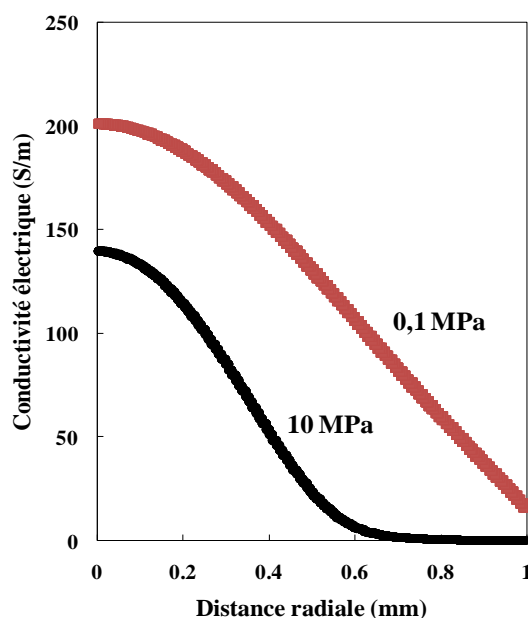


Figure 76. Distribution de la conductivité électrique dans une décharge d'argon en fonction du rayon de la colonne positive d'arc, pour différentes valeurs pression 0,1 MPa et 10 MPa et pour un courant constant de 0,2 A.

En résumé, cette partie de la thèse a concerné la modélisation numérique de la colonne positive de l'arc à deux températures.

Le modèle a montré que la chute de tension dans la colonne positive de l'arc augmente très faiblement lorsque la pression augmente pour des courants inférieurs à 1 A.

Nous avons ensuite analysé la distribution des températures T_e et T_h le long du rayon de la colonne positive. Nous avons constaté que, pour des valeurs de champ électrique inférieures à 1500 V/m à pression atmosphérique (courant de ~0,2 A), la colonne positive d'arc n'était pas à l'ETL. Pour des valeurs de pression plus importantes et pour des valeurs de champ électrique proches de 1500 V/m, les écarts par rapport à l'ETL étaient faibles ($I \ll 1$ A).

Nous avons enfin pu constater que le rayon de la décharge diminuait avec l'augmentation de la pression : celui-ci varie entre ~0,7 mm à 0,1 MPa et ~0,5 mm à 10 MPa. Des valeurs du même ordre de grandeurs ont été obtenues dans la partie consacrée à l'écoulement (cf. chapitre 5).

4.4 Conclusions

Ce chapitre s'est intéressé à la modélisation numérique du comportement de la colonne positive de l'arc dans l'hypothèse d'un plasma à deux températures. Nous avons évalué ici le caractère non-thermique à l'intérieur de la colonne positive de l'arc.

Le modèle a montré que la chute de tension dans la colonne positive de l'arc augmentait très faiblement avec la pression pour des courants inférieurs à 1 A. Pour des valeurs de courant inférieures à 1 A et une pression de 10 MPa, nous avons constaté que les écarts par rapport à l'ETL étaient faibles.

Nous avons également constaté l'influence décroissante de la pression sur le rayon de la décharge : celui-ci varie entre $\sim 0,7$ mm à 0,1 MPa et $\sim 0,5$ mm à 10 MPa. Des valeurs du même ordre de grandeurs ont été obtenues dans la partie consacrée à l'écoulement (cf. chapitre 5).

Bien que les modèles que nous avons développés dans ce chapitre nous permettent d'expliquer certains phénomènes obtenus en laboratoire (distribution du potentiel et de la température, régime de la décharge...), des travaux sont encore nécessaires, notamment sur le couplage du modèle fluide avec le modèle de la colonne positive de l'arc (dans le but d'étudier l'influence de l'écoulement sur le comportement électrique de la colonne), la prise en compte du transfert d'énergie entre les électrodes ou encore sur l'étude du comportement d'un gaz poly-atomique et des mélanges plus complexes (réactifs).

Références

- [133] Vacquié S., “L’arc électrique”, CNRS Editions, 2000.
- [134] Benoy D.A., “Modelling of thermal argon plasmas”, PhD thesis, Eindhoven University of Technology, 1993.
- [135] Janssen G. M., “Design of a General Plasma Simulation Model, Fundamental Aspects and Applications”, PhD thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2000.

Chapitre 5

Modélisation de l'écoulement à l'intérieur du réacteur

5.1 Introduction

Ce chapitre aborde la modélisation numérique du procédé. Nous abordons spécifiquement l'écoulement à l'intérieur du réacteur. L'intérêt du chapitre repose sur l'influence de ce phénomène sur la stabilité de la décharge et sur la distribution de la température, en fonction de nos paramètres d'étude : pression, écartement inter-électrode, intensité de courant.

Dans notre cas d'étude, à savoir un réacteur batch, le fluide est gouverné par deux forces : la force de gravité et les forces électromagnétiques. Ces dernières sont évaluées en modélisant l'arc comme un canal conducteur dont le rayon suit une loi parabolique en fonction de la distance à la cathode. Les paramètres de la fonction parabolique sont calculés à partir de la minimisation des pertes d'énergie de la décharge (ou principe du minimum de Steenbeck).

Ici, nous considérons la décharge d'arc à l'ETL. Les propriétés thermodynamiques et les coefficients de transport du plasma sont introduites à partir de la méthode décrite dans le chapitre 2 (cf. section 2.3 et 2.4).

5.2 Hypothèses

Le fluide est considéré un milieu continu. Cette hypothèse est justifiée par le paramètre adimensionnel appelé nombre de Knudsen qui s'écrit :

$$Kn = \frac{\xi}{L} \quad (5.1)$$

où L est une longueur macroscopique caractéristique de l'écoulement laquelle, dans notre cas, est reliée aux dimensions du réacteur ; ξ est le libre parcours moyen des particules dans le réacteur. Le régime continu est valable pour $Kn \leq 0,01$. Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, le libre parcours moyen est donné par la relation :

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_B T}{P \pi d^2} \quad (5.2)$$

Avec d , le diamètre de collision effectif des particules. Ainsi pour $d \approx 10^{-10}$ m, $T \approx 400$ K, et $P = 10^5$ Pa, le nombre de Knudsen est $Kn \approx 10^{-5} \ll 0,01$.

L'écoulement est en régime permanent et il possède une symétrie cylindrique. L'hypothèse de symétrie cylindrique est communément acceptée et vérifiée pour ce type de décharge [136]. Cependant, lorsque l'intensité de courant diminue, la décharge peut s'écarter de telle symétrie du fait de la présence de points d'accrochage hors de l'axe ainsi que des fluctuations par des effets convectifs.

Le plasma est considéré à l'équilibre thermodynamique local. En d'autres termes, dans chaque élément de volume, les espèces sont à l'équilibre thermodynamique à une température et à une pression uniques associées à cet élément. L'écart entre les températures cinétiques des particules lourdes et des électrons peut s'estimer à partir de la relation :

$$\frac{T_e - T_h}{T_e} = \frac{2e^2 E^2}{3\delta T_e m_e \nu_{en}^2} \quad (5.3)$$

qui établit un bilan d'énergie sur un électron. Dans cette équation, e est la charge de l'électron, E représente le champ électrique à l'intérieur de la colonne, ν_{en} est la fréquence de collision électron – neutre. Enfin, $\delta \approx 2m_e / m_{ArI}$ est 2 fois le ratio des masses d'un électron et d'un atome d'argon. A partir de la loi de Saha et avec un champ électrique de 10^3 V/m et $T_e \sim 6000$ K, nous pouvons estimer la valeur des écarts par rapport à l'équilibre $T_h/T_e \approx 1,2$. En conséquence, l'écart par rapport à l'ETL aura une influence au niveau de la distribution de l'énergie au voisinage de la décharge. Cependant compte tenu des dimensions de la décharge, l'écart par rapport à l'ETL n'aura pas d'effets majeurs sur l'écoulement. Le chapitre 4 approfondi la validité de cette hypothèse.

L'écoulement est en régime laminaire. Le nombre de Reynolds est donné par l'expression :

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} \quad (5.4)$$

Avec L , la longueur caractéristique du problème, normalement la longueur de la chambre du réacteur (~ 20 mm). u représente la vitesse et μ , la viscosité dynamique. Les calculs confirmeront cette hypothèse.

Dans la chambre (vitesse maximale) nous obtenons : $u \approx 0,2$ m/s, $T \approx 400$ K, $\rho \approx 1$ kg/m³, $\mu \approx 3.10^{-5}$ kg/m.s, et ainsi $R_e \approx 130$ pour une longueur égale à la longueur du réacteur.

Dans la zone d'arc, nous considérons la longueur inter-électrode comme celle caractéristique du problème égale à 0,5 mm : $u \approx 0,04$ m/s, $T \approx 8000$ K, $\rho \approx 0,1$ kg/m³, $\mu \approx 2.10^{-4}$ kg/m.s, et ainsi $R_e < 1$.

Le fluide est supposé incompressible. Le nombre de Mach s'écrit :

$$M = \frac{u}{c} \quad (5.5)$$

avec c , la vitesse du son. D'après les conditions énumérées dans le paragraphe précédent, $M \ll 1$.

Les forces de pesanteur sont prises en compte dans les équations de conservation de la quantité de mouvement. Le transfert d'énergie par rayonnement est réalisé par les pertes par rayonnement de l'arc. Enfin, La présence de vapeurs métalliques dans le plasma est négligée du fait de la faible densité de puissance électrique (de courant).

Avec l'augmentation de la pression et en présence d'un champ magnétique, le comportement de l'écoulement ne dépend pas seulement de la variation de la température. Des nombres adimensionnels qui nous serviront à mieux détailler ce phénomène sont introduits par la suite.

En magnétohydrodynamique, nous prenons en compte l'effet d'un champ magnétique sur l'écoulement d'un fluide à partir du nombre de Reynolds magnétique. Par analogie avec le nombre de Reynolds hydrodynamique, R_m indique le rapport entre les termes de convection et de diffusion dans un fluide magnétique et qui est défini par :

$$R_m = \mu_0 \sigma v L_m \quad (5.6)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide, σ est la conductivité électrique, v est la vitesse caractéristique du fluide et L_m est la longueur caractéristique entre deux points où le champ magnétique varie notablement.

Nous souhaitons également étudier le caractère convectif de l'écoulement. Pour cela nous analysons tout d'abord le nombre adimensionnel de Grashof qui compare les forces d'Archimède aux forces visqueuses qui s'exercent sur un élément d'un fluide en présence d'un

gradient de température. Puis, le nombre de Prandtl qui définit l'efficacité de transport par diffusion et enfin le nombre de Rayleigh qui exprime le passage d'un régime de conduction à un régime de convection. Ces trois nombres s'écrivent :

$$Gr = \frac{\rho^2 g L^3 \beta \Delta T}{\mu^2} \quad (5.7)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\kappa} \quad (5.8)$$

$$Ra = \frac{Gr}{Re^2} \quad (5.9)$$

où ρ est la masse volumique, g est la gravité, C_p est la chaleur spécifique, κ est la conductivité thermique et β désigne le coefficient de dilatation :

$$-\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (5.10)$$

Enfin, nous analysons l'influence des forces de Lorentz par rapport aux forces de gravité à partir du nombre adimensionnel J_w [136]. Ce dernier est défini par :

$$J_w = \frac{j B}{\rho g} \quad (5.11)$$

Ce dernier nombre adimensionnel explique le rapport entre les forces électromagnétiques et les forces de pesanteur. Cette relation permet de relier l'influence de la pression à l'influence de l'intensité de courant.

Le tableau 13 résume les valeurs de grandeurs adimensionnelles énumérées en fonction de la pression.

Tableau 13. Analyse adimensionnelle de l'écoulement à haute pression.

Nombre adimensionnel	Pression (MPa)			Caractéristique
	0,1	5	10	
Kn	7.10^{-05}	1.10^{-06}	7.10^{-07}	Milieu continu
Mach	$\ll 0,3$	$\ll 0,3$	$\ll 0,3$	Fluide incompressible
Re	≈ 600	≈ 600	≈ 600	Régime laminaire
Re _m	$\ll 1$	$\ll 1$	$\ll 1$	État purement diffusif
Gr	$\approx 1.10^{+04}$	$\approx 1.10^{+08}$	$\approx 1,5.10^{+08}$	Force d'Archimède importante
Gr/Re ²	$\gg 1$	$\gg 1$	$\gg 1$	Convection naturelle dominante
J _w	> 1000	< 1000	$\ll 1000$	Force de Lorentz dominante à pression atmosphérique
Pr	≈ 1	≈ 1	≈ 1	Transport diffusif dominant

5.3 Forces électromagnétiques

Pour calculer les forces électromagnétiques de Lorentz, nous considérons la loi d'Ampère qui s'écrit (sous l'hypothèse de symétrie cylindrique) :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r B_\theta) = \mu_0 j_r \quad (5.12)$$

où B_θ est la composante azimutale du champ magnétique et j la densité de courant.

La force d'origine magnétique (ou force de Lorentz) qui s'exerce sur la colonne peut s'exprimer ainsi par la relation faisant intervenir le gradient de pression :

$$\vec{\nabla} P = \vec{j} \times \vec{B} \quad (5.13)$$

Si on suppose la colonne parfaitement cylindrique, cette force sera constante sur l'axe et donc négligeable sur le comportement de l'écoulement. En revanche, si le gradient de pression varie sur la longueur de l'axe en fonction de la variation du rayon de conductance, ce qui est souvent le cas d'une décharge en laboratoire, le champ électromagnétique poussera l'arc favorisant sa stabilité. Ce phénomène est connu comme la stabilisation naturelle d'un arc vertical par champ magnétique propre [137].

Dans un arc vertical à faible courant, le point d'accrochage de la décharge dans la cathode est très petit et inférieur au diamètre de la colonne positive. Ce point d'accrochage est connu comme spot cathodique [138]. Le diamètre du spot cathodique est inférieur au mm [139].

Nous pouvons estimer le diamètre du spot cathodique à partir de la relation $\sqrt{I/\pi j}$, qui fait intervenir la densité de courant sortant de la cathode estimée autour de 1.10^6 Am^{-2} (cf. section 3.4, chapitre 3). Nous pouvons identifier le diamètre du spot dans une cathode plane en tungstène de l'ordre de $\sim 0,25 \text{ mm}$. Sur la figure 77 à droite, nous observons une photo (format 100 mm macro) de la surface cathodique dans laquelle nous identifions le point d'accrochage de la décharge.

Nous pouvons ainsi supposer que la distribution de la densité de courant dans l'arc se comporte comme une parabole au voisinage de la surface cathodique et comme un cylindre axisymétrique dans la colonne positive et au voisinage de l'anode. La figure 77 à gauche, présente un schéma de la décharge d'arc vertical sous l'influence d'une force électromagnétique.

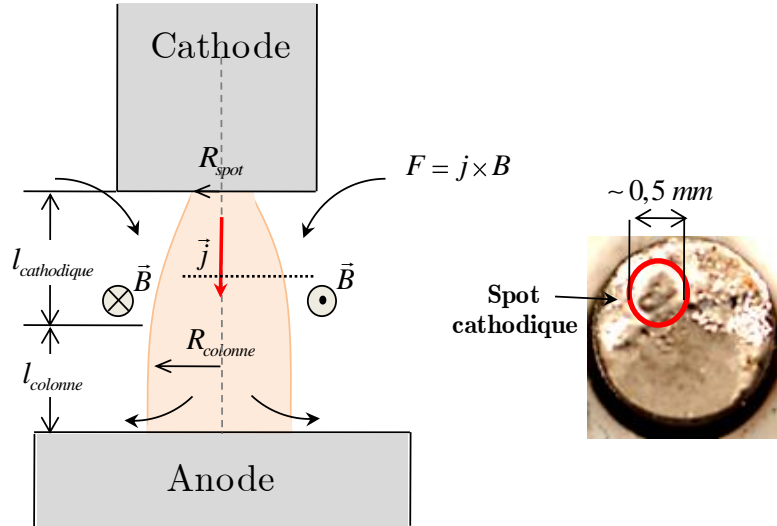


Figure 77. A gauche, schéma du principe d'une décharge d'arc vertical sous l'influence de la force électromagnétique. A droite, image d'une cathode en tungstène utilisée au laboratoire avec le point d'accrochage de l'arc (spot).

De nombreux travaux de modélisation ont été réalisés afin d'obtenir des résultats satisfaisant sur l'influence des forces magnétiques sur le comportement de l'arc : profils des vitesses, des températures et des densités de courant. Cependant, ces modèles, très difficiles à implémenter, demandent des temps de calcul très importants [140]. Dans le but de réduire le temps de calcul, l'arc est considéré comme un canal conducteur dont le rayon suit une loi parabolique en fonction de la distance à la cathode. Les paramètres de la fonction parabolique sont calculés à partir de la minimisation des pertes d'énergie de la décharge (ou principe du minimum de Steenbeck).

$$P_{loss} = P_{elec} = U_{arc} I \rightarrow Minimum \quad (5.14)$$

Une loi de distribution de la densité de courant, qui suppose un rayon d'arc expansif, est établie [140] :

$$R(z) = R_{spot} \left[1 + C_a \sqrt{\frac{z}{R_{spot}}} \right] \quad (5.15)$$

où R_{spot} représente le rayon du spot cathodique. C_a est une constante d'expansion qui varie autour de 1. La valeur de la constante dépende du courant, du débit et de la longueur de l'arc.

Nous considérons une distribution de densité de courant parabolique qui doit être égale au courant totale I de la décharge à travers la section d'arc :

$$j_z = \frac{2I}{\pi R^2(z)} \left[1 - \frac{r^2}{R^2(z)} \right], \quad r < R(z) \quad (5.16)$$

A partir de l'état stationnaire de l'équation de continuité de courant, $\nabla \cdot j = 0$, nous obtenons la distribution radiale de la densité de courant :

$$j_r = \frac{C_a I r}{\pi R^3(z)} \left[1 - \frac{r^2}{R^2(z)} \right] \sqrt{\frac{R_{spot}}{z}}, \quad r < R(z) \quad (5.17)$$

On obtient la composante azimutale du champ magnétique à partir de l'équation de Maxwell $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$:

$$B_\theta = \frac{\mu_0 I r}{2\pi R^2(z)} \left[2 - \frac{r^2}{R^2(z)} \right], \quad r < R(z) \quad (5.18)$$

Nous abordons par la suite, les équations utilisées dans le calcul numérique de l'écoulement et l'incorporation de nos termes sources précédemment détaillés. Puis, les résultats sont présentés.

5.4 Equations

En tenant compte des hypothèses énoncées dans la section précédente, les équations à résoudre, exprimées en coordonnées cylindriques, sont :

Conservation de la masse :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho u_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u_z) = 0 \quad (5.19)$$

Avec ρ , la masse volumique et u_r , u_z , les composantes radiale et axiale de la vitesse.

Conservation de la quantité de mouvement :

(composante radiale)

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho u_r u_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u_z u_r) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \\ \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \right] - \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \right] - \mu \frac{2u_r}{r^2} - j_z B_\theta \end{aligned} \quad (5.20)$$

(composante axiale)

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho u_r u_z) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u_z u_z) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \\ 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu r \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \right] - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \right] + j_r B_\theta - \rho g \end{aligned} \quad (5.21)$$

avec μ , la viscosité dynamique, j_r , j_z , les composantes radiale et axiale de la densité de courant, B_θ , la composante azimutal du champ magnétique et g , l'accélération de la pesanteur (9,8 m/s).

Conservation de l'énergie :

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho u_r h) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u_z h) = \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{5}{2} \frac{k_B}{e} \left(j_r \frac{\partial T}{\partial r} + j_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_{Joule} - S_{rad} \end{aligned} \quad (5.22)$$

avec h , l'enthalpie du fluide, κ , la conductivité thermique et k_B , la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$). La chaleur est générée dans le plasma par effet Joule S_{Joule} et dissipée par les pertes radiatives S_{rad} .

Le terme source S_{Joule} est donné par l'expression :

$$S_{Joule} = \frac{j^2}{\sigma} \quad (5.23)$$

avec j donné par l'équation (5.16) et (5.17) .

Les pertes par rayonnement sont obtenues à partir des travaux réalisés par Benoy [141] et Janssen 0 (cf. chapitre 4, section 4.2).

Les paramètres d'entrée du modèle sont les propriétés thermodynamiques et de transport du fluide en fonction de la température d'équilibre thermodynamique et de la pression. Ces propriétés sont décrites dans la méthode de calcul du chapitre 2. Une fois obtenues, elles sont introduites dans le code de calcul Fluent sous forme de polynômes.

5.5 Domaine d'étude et conditions aux limites

La figure 78 présente un schéma de la région du réacteur à modéliser qui est discrétisé par un maillage non-structuré composé de 12190 éléments quadrilatères. Les conditions aux limites sont énumérées dans le tableau 14.

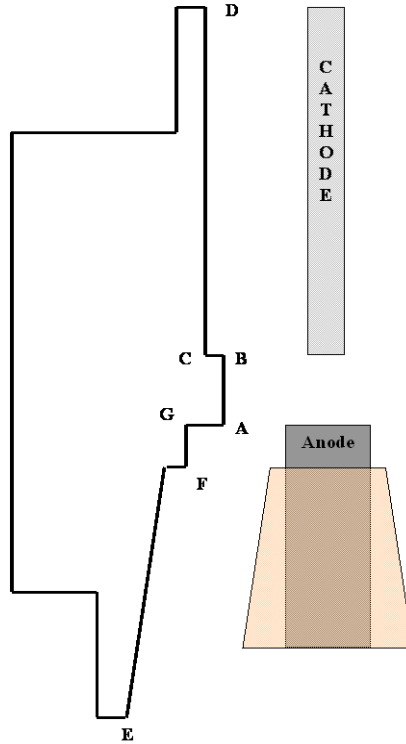


Figure 78. Domaine de calcul.

Tableau 14. Conditions aux limites correspondantes à la figure 78.

Zone	r	z	T
\overline{AB}	$u_r = 0$	$\frac{\partial u_z}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$
\overline{BC}	$u_r = 0$	$u_z = 0$	$T_{cathode}$
\overline{CD}	$u_r = 0$	$u_z = 0$	$T_{paroi} = 300 \text{ K}$
\overline{DE}	$u_r = 0$	$u_z = 0$	$T_{paroi} = 300 \text{ K}$
\overline{EF}	$u_r = 0$	$u_z = 0$	$T_{paroi} = 300 \text{ K}$
\overline{FG}	$u_r = 0$	$u_z = 0$	$T_{paroi} = 300 \text{ K}$
\overline{GA}	$u_r = 0$	$u_z = 0$	T_{anode}

5.6 Résultats

Nous présentons ici le phénomène d'écoulement sur la zone de la décharge et à ses alentours. Nous évaluons particulièrement le comportement et l'influence de l'écoulement sur la stabilité de la décharge et sur la distribution de la température, tout en fonction de nos paramètres d'étude (P , $d_{inter-electrode}$, I). Ici, nous considérons la décharge d'arc à l'ETL et nous ne prenons pas en compte les phénomènes au voisinage des électrodes (chutes cathodique et anodique).

Le tableau 15 présente un récapitulatif des cas modélisés. Le cas 1 concerne l'étude de l'influence de la géométrie de l'électrode supérieure. Nous avons utilisé deux types de géométries lors des expérimentations au laboratoire : l'électrode supérieure plane et l'électrode supérieure conique. Le cas 2 traite de l'influence de l'écartement entre les électrodes à courant constant. La pression fait partie du cas 3 qui est intéressant car, au laboratoire, la pression semble stabiliser la décharge. Le cas 4 fait intervenir l'augmentation du courant qui peut favoriser l'influence des forces électromagnétiques. Enfin, dans le cas 5 nous nous intéressons à l'influence que peut avoir la température à la surface des électrodes (cf. chapitre 3).

Tableau 15. Récapitulatif des conditions opératoires des essais modélisés.

Cas	Objectif	P (MPa)	d (mm)	I (A)
1	Influence de la géométrie	10	0,5	0,3
2	Influence de l'écartement	10	0,5 1,5	0,3
3	Influence de la pression	0,1 10	0,5	0,3
4	Influence du courant	10	0,5	0,3 1,5
5	Influence de la température à la surface des électrodes	10	0,5	0,3

5.6.1 Influence de la géométrie des électrodes

Cette partie s'intéresse à évaluer, de façon numérique, la géométrie la plus favorable dans nos conditions d'étude.

Nous observons sur la figure 79 la distribution de la température dans la zone d'arc pour les deux géométries évaluées (10 MPa, 0,3 A, 0,5 mm, argon). Nous constatons une température maximale atteinte avec ces deux géométries autour de 7000 K. Loin de la zone d'arc, la température chute brusquement jusqu'à ~300 K. En effet, la puissance dégagée par la

décharge, liée au terme source (S_{Joule}), n'est pas assez importante pour diffuser la chaleur dans la chambre réactionnelle. Le terme source est seulement dominant à l'intérieur de la décharge. Celui-ci fixe donc le profil de la décharge.

Pour la géométrie conique, nous bénéficions d'un volume réactionnel plus important avec une température plus homogène autour de 4000 K. En effet, cette géométrie favorise la diffusion de la chaleur par convection car l'arc est moins confiné entre les électrodes.

Bien que dans les deux cas étudiés nous devons retrouver une même valeur de spot cathodique, dans le cas de la géométrie conique, le rayon du spot cathodique semble inférieur à celui de la géométrie plane. Dans ces conditions, le rayon de l'arc est aussi plus petit. En effet, pour un écartement inter-électrode constant, le rayon de l'arc se comporte comme une fonction croissante du rayon du spot cathodique (cf. équation (5.15)).

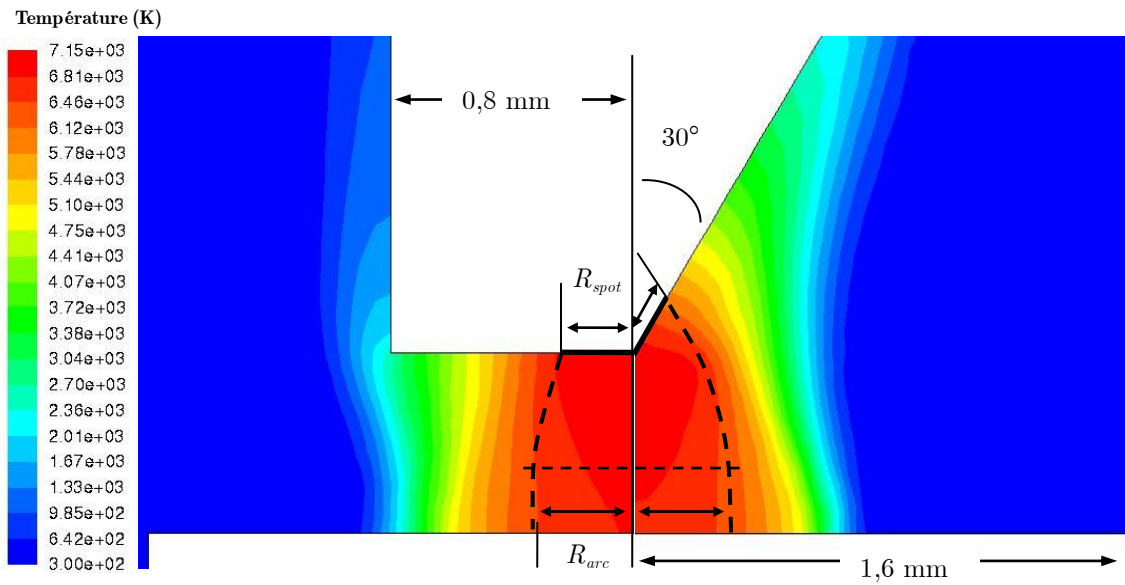


Figure 79. Distribution de la température dans la zone d'arc pour les deux géométries employées. Conditions : 10 MPa, 0,3 A, 0,5 mm d'écartement inter-électrode, argon.

Afin d'estimer le rayon de l'arc nous utilisons le principe de minimisation de Steenbeck (cf. section 5.3, équation (5.14)). En effet, à partir de la courbe P_{arc} vs. C_a , nous trouvons la valeur de C_a que minimise la puissance de l'arc. Nous estimons ainsi le rayon de l'arc à partir de l'équation (5.15). La figure 80 montre la variation de la puissance en fonction de C_a pour les deux géométries modélisées (Conditions : 10 MPa ; 0,5 mm d'écartement inter-électrode ; 0,3 A). Comme nous l'avons imaginé, le rayon de l'arc est plus petit dans une géométrie conique. A partir de la figure 80 nous pouvons estimer un rayon de $\sim 0,65$ mm dans le cas de la géométrie plane et entre 0,5 et 0,6 mm dans le cas de la géométrie conique.

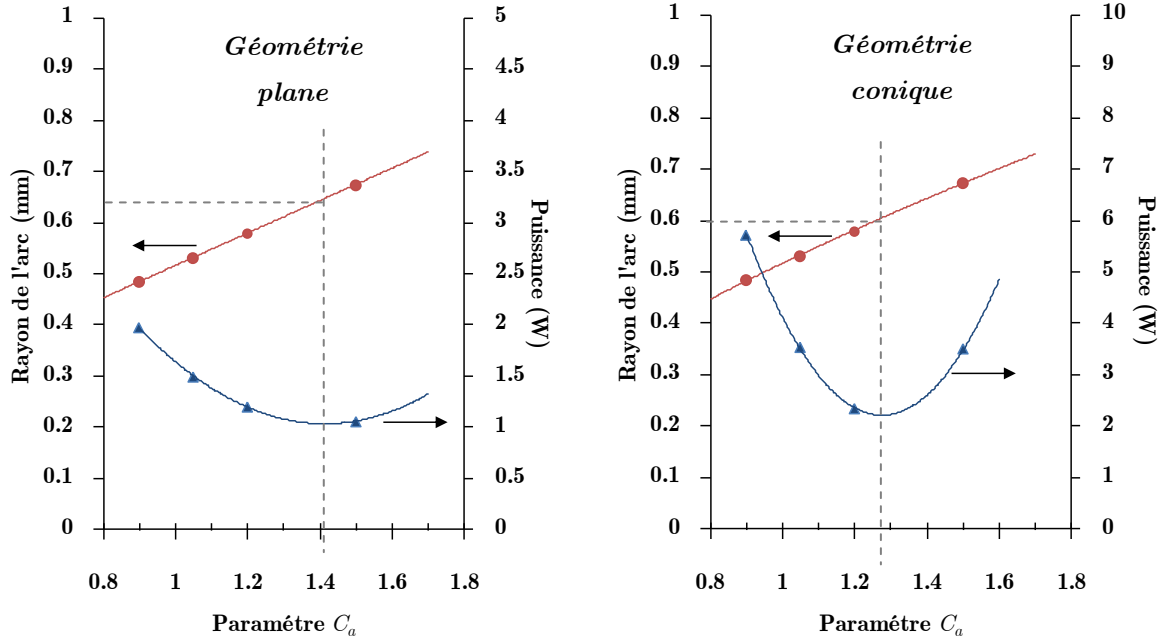


Figure 80. Puissance de l'arc en fonction du paramètre C_a pour les deux géométries étudiées. Graphique solution du principe de minimisation de Steenbeck. Conditions : 0,5 mm ; 10 MPa ; argon, $R_{\text{spot}} = 0,25$ mm.

Dans le but d'évaluer la stabilité de l'arc, nous analysons l'écoulement dans la zone d'arc comme l'indique la figure 81. Nous constatons tout d'abord les effets convectifs dans les deux géométries qui exercent une force qui pousse l'écoulement vers l'intérieur de la zone d'arc. Ce phénomène confine l'arc.

Nous constatons, pour la géométrie plane, que la force exercée par convection n'est pas suffisamment importante pour s'opposer complètement aux forces magnétiques. Dans cette zone nous observons un phénomène de cisaillement que pourrait occasionner un déplacement de la décharge entre les électrodes.

En revanche, nous remarquons, dans la géométrie conique, une augmentation de la force convective qui rentre dans la cellule de l'arc en l'entraînant vers la partie supérieure de la chambre près de la surface de la cathode (effet cheminé). Ce phénomène, plus marqué avec la géométrie conique, favorise la stabilité de la décharge et explique la dissipation de la chaleur et la réduction du rayon de l'arc.

En ce qui concerne le comportement de l'écoulement dans la chambre réactionnelle, nous constatons, sur la figure 82, une faible variation de l'écoulement en fonction de la géométrie utilisée. Nous observons des cellules de recirculation près de la paroi de la chambre réactionnelle et loin de la zone d'arc. Ces cellules de recirculation sont légèrement plus intenses dans le cas de la géométrie conique. Le gaz est donc faiblement mélangé dans des petites cellules de recirculation situées loin de la zone d'arc.

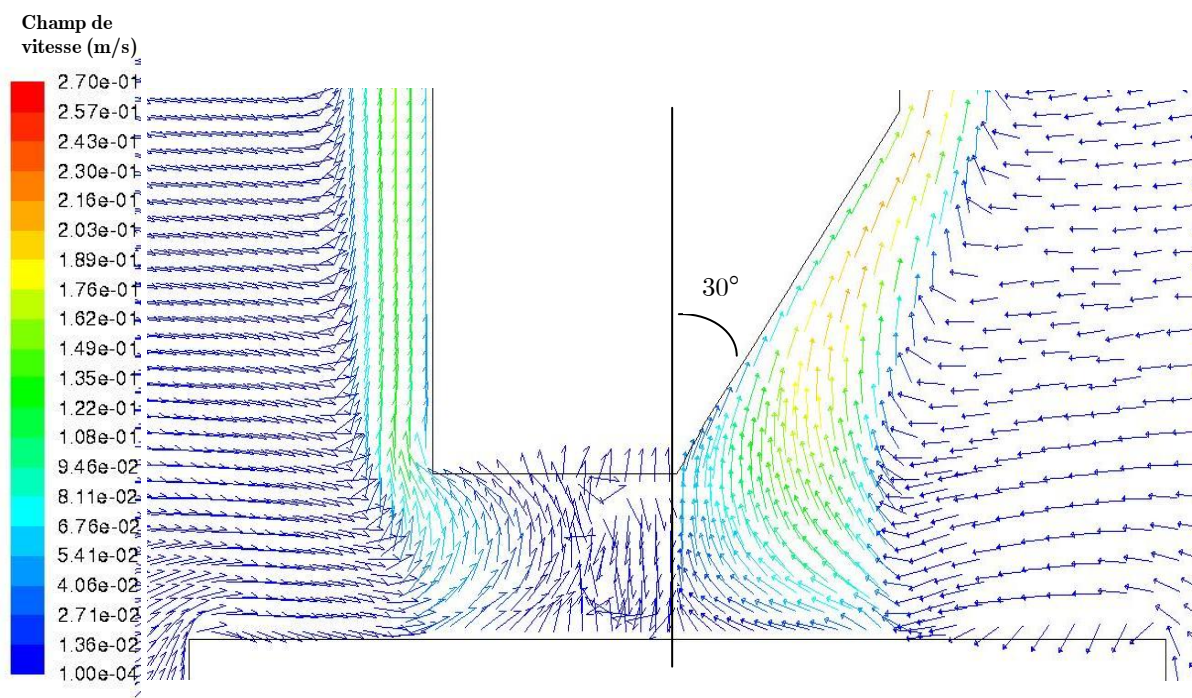


Figure 81. Champ de vitesse. A gauche, géométrie de l'électrode supérieure plane tandis qu'à droite, conique. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; 0,5 mm ; argon.

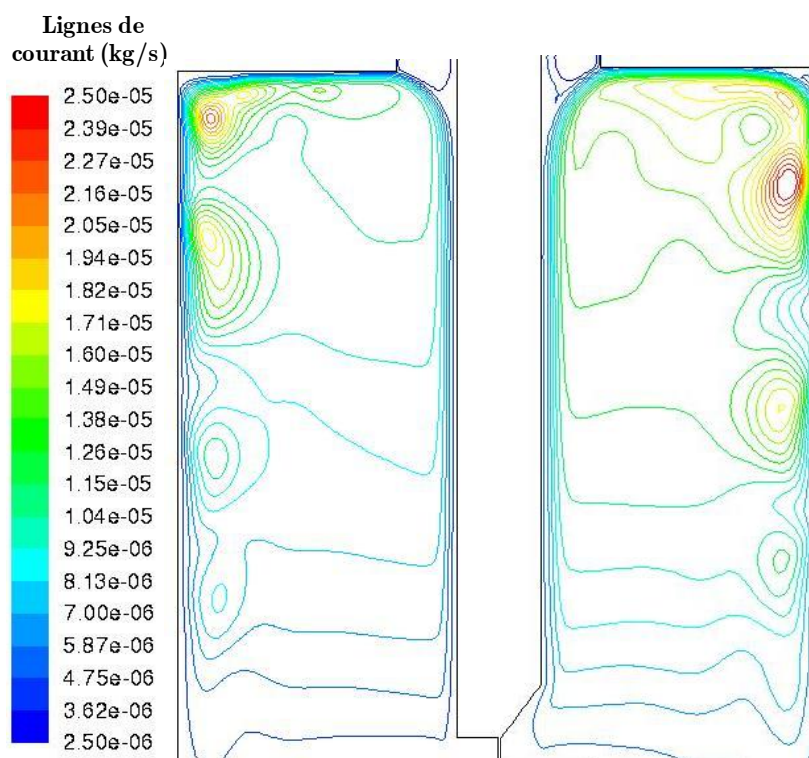


Figure 82. Distribution de lignes de courant dans la chambre réactionnelle. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; 0,5 mm ; argon.

5.6.2 Influence de l'écartement inter-électrode

L'influence de l'écartement inter-électrode (0,5 et 1,5 mm) sur la distribution de la température dans la zone d'arc est illustrée sur la figure 83. La température maximale atteinte est autour de 7000 K et loin de la zone d'arc, la température chute brusquement jusqu'à ~ 300 K. Toutefois, nous constatons, pour un écartement de 1,5 mm, un volume réactionnel plus important qu'avec un écartement de 0,5 mm. Le grand écartement favorise l'allongement de l'arc et le transfert de chaleur.

La figure 84 illustre le phénomène d'écoulement dans la zone d'arc pour les deux écartements inter-électrodes évalués. Nous observons encore, pour les deux écartements, l'effet cheminé qui entraîne l'écoulement près de la paroi de la cathode. Bien que l'écoulement rentre dans la zone d'arc avec une force équivalente dans les deux cas étudiés, la zone d'arc est plus perturbée par l'écoulement à 1,5 mm d'écartement favorisant la dissipation de la chaleur et l'allongement de la décharge. Néanmoins, la stabilité de la décharge est, quel que soit l'écartement utilisé, favorisée par la convection naturelle.

En ce qui concerne le comportement de l'écoulement dans la chambre réactionnelle (cf. figure 85), nous remarquons qu'à 1,5 mm par rapport à 0,5 mm, la formation des cellules de recirculation est plus intense près de la paroi de la chambre réactionnelle. En effet, grâce à l'augmentation des forces convectives, la chambre réactionnelle est mieux mélangée aux grands écartements.

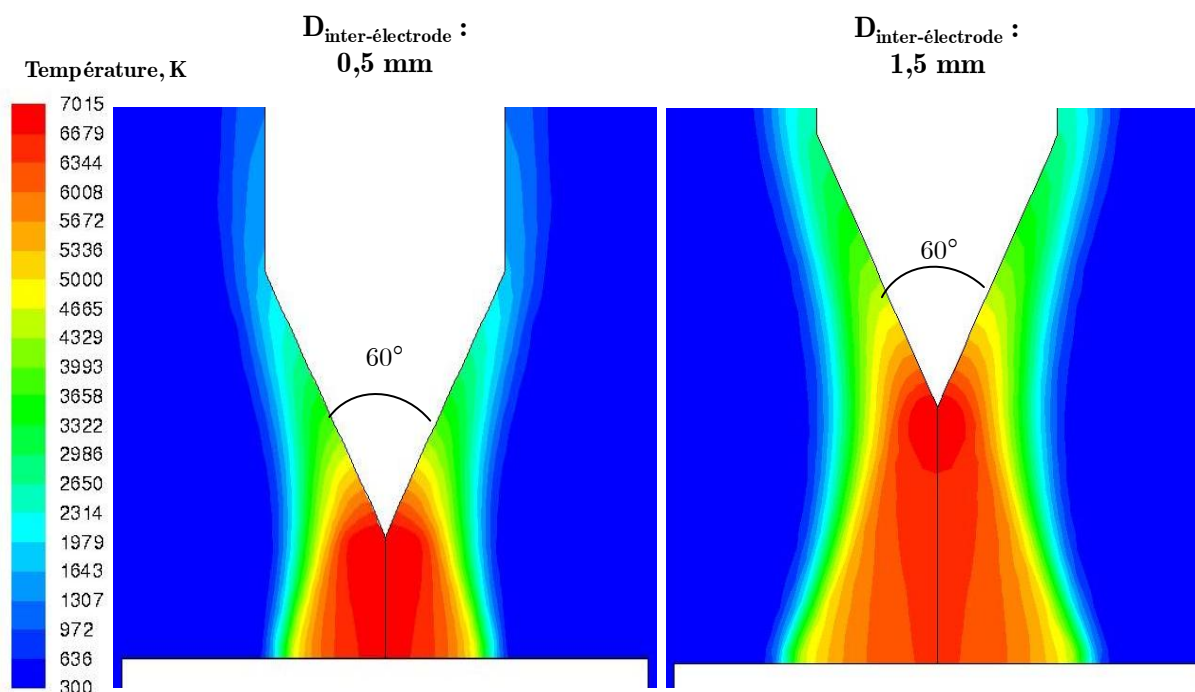


Figure 83. Distribution de la température dans la zone d'arc pour deux écartements inter-électrodes : 0,5 et 1,5 mm. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; argon.

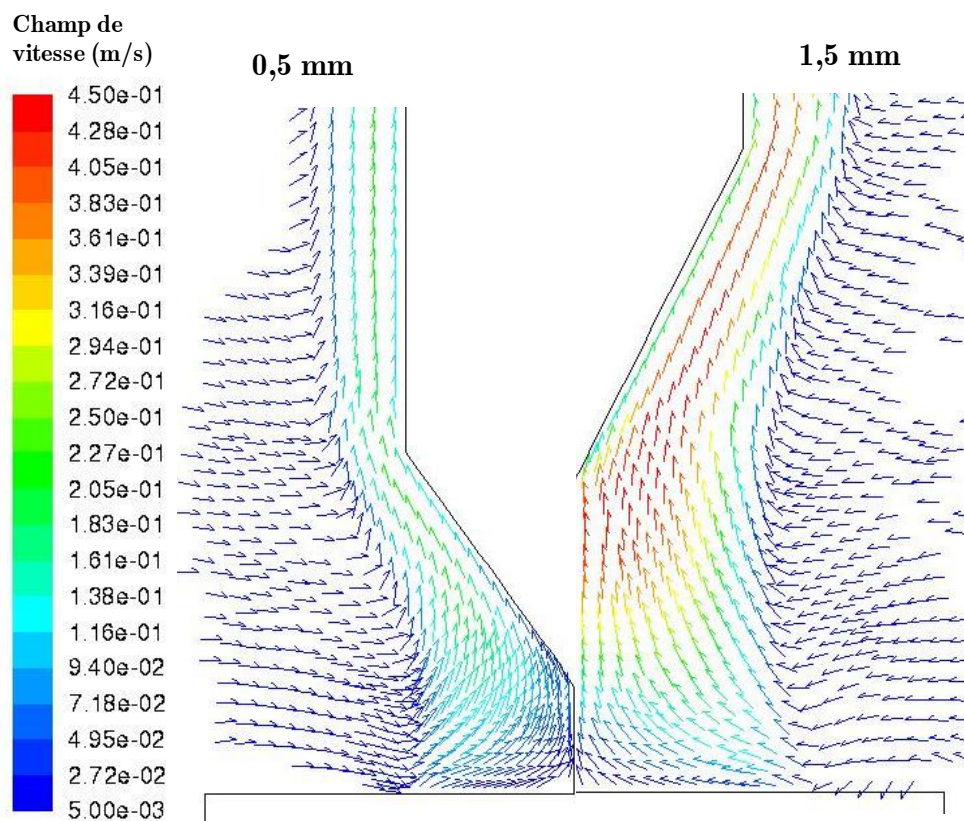


Figure 84. Champ de vitesse dans la zone d'arc pour deux écartements inter-électrodes, 0,5 et 1,5 mm. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; argon.

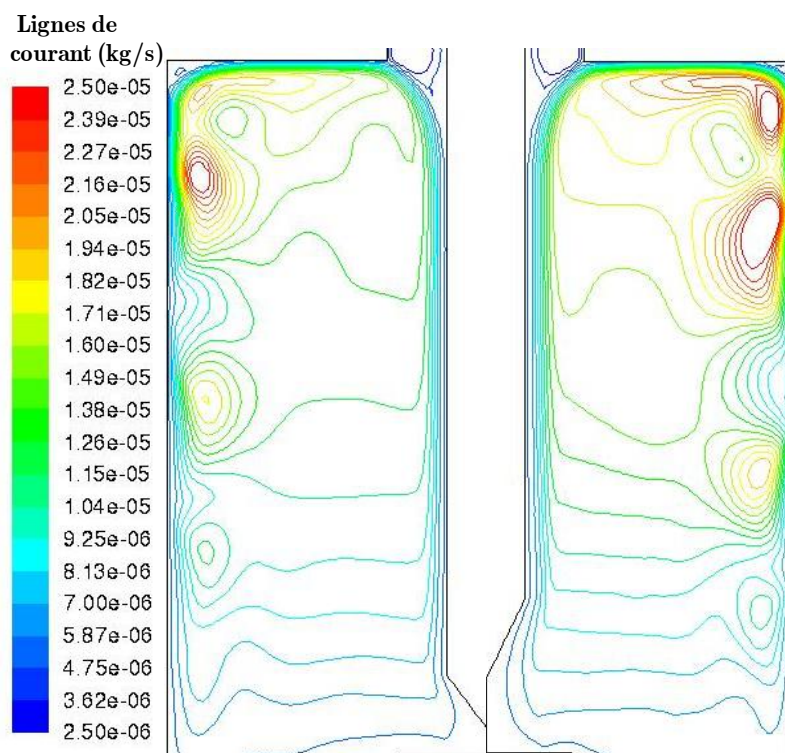


Figure 85. Lignes de courant dans la chambre réactionnelle pour deux écartements inter-électrodes : 0,5 mm et 1,5 mm. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; argon.

5.6.3 Influence de la pression

La figure 86 illustre la distribution de la température dans la zone d'arc dans l'argon pour une pression de 0,1 et 10 MPa. A différence des résultats précédents, ici nous observons clairement l'influence de la pression sur l'arc. Nous constatons, qu'à pression atmosphérique, la chaleur que produit la décharge est diffusée vers la chambre réactionnelle. On constate également l'augmentation du volume de l'arc. Ceci peut s'expliquer par les faibles forces de pesanteur présentes dans la chambre.

L'influence de la pression sur le rayon de l'arc est observée à partir du principe de la minimisation de Steenbeck (cf. section 5.3). La valeur de C_a que minimise la courbe $W-C_a$ est d'environ 1,3 à 0,1 MPa et 1,2 à 10 MPa. Avec ce résultat, nous constatons que le rayon de l'arc diminue avec l'augmentation de la pression et sa valeur varie respectivement entre 0,65 et 0,6 mm à 0,1 et 10 MPa.

Sur la figure 87 nous observons, à pression atmosphérique, une cellule de recirculation dans la zone d'arc et qui n'est pas observée à 10 MPa. En effet, cette cellule de recirculation représente la force électromagnétique de Lorentz qui pousse l'arc dans le sens de l'intensité de courant. Nous pouvons croire d'une part que le volume de l'arc augmente grâce à la poussée de la force de Lorentz vers l'extérieur de la zone d'arc, et d'autre part, qu'à pression atmosphérique la stabilité de la décharge est difficilement assurée à cause du libre déplacement du point d'accrochage de l'arc dans la surface anodique. A haute pression (10 MPa), seulement les forces de pesanteur gouvernent la zone d'arc et la décharge. On constate que la décharge est stabilisée par convection naturelle.

La figure 88 illustre les lignes de courant dans la chambre réactionnelle pour une pression de 0,1 MPa et 10 MPa. Nous constatons que dans la chambre réactionnelle, l'augmentation de la pression ne favorise pas le mélange. En effet, à pression atmosphérique, une seule cellule homogène de recirculation occupe la quasi-totalité de la chambre réactionnelle tandis qu'à 10 MPa, on observe seulement des petites cellules plus intenses mais moins importantes.

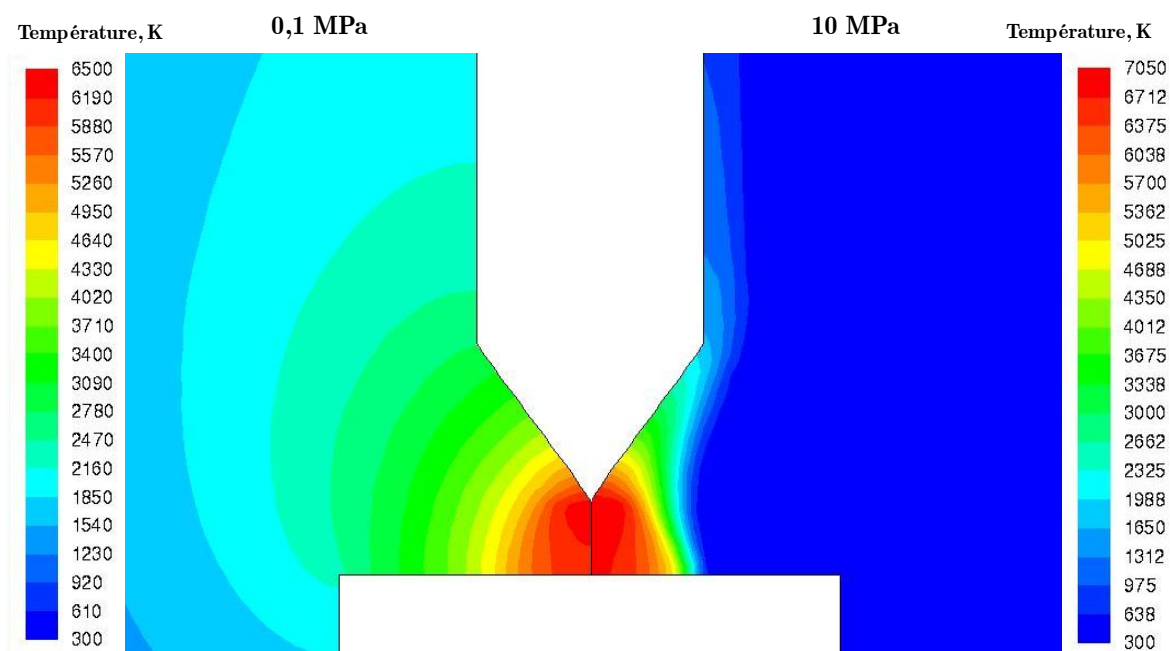


Figure 86. Distribution des températures pour deux pressions : 0,1 et 10 MPa.
Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm.

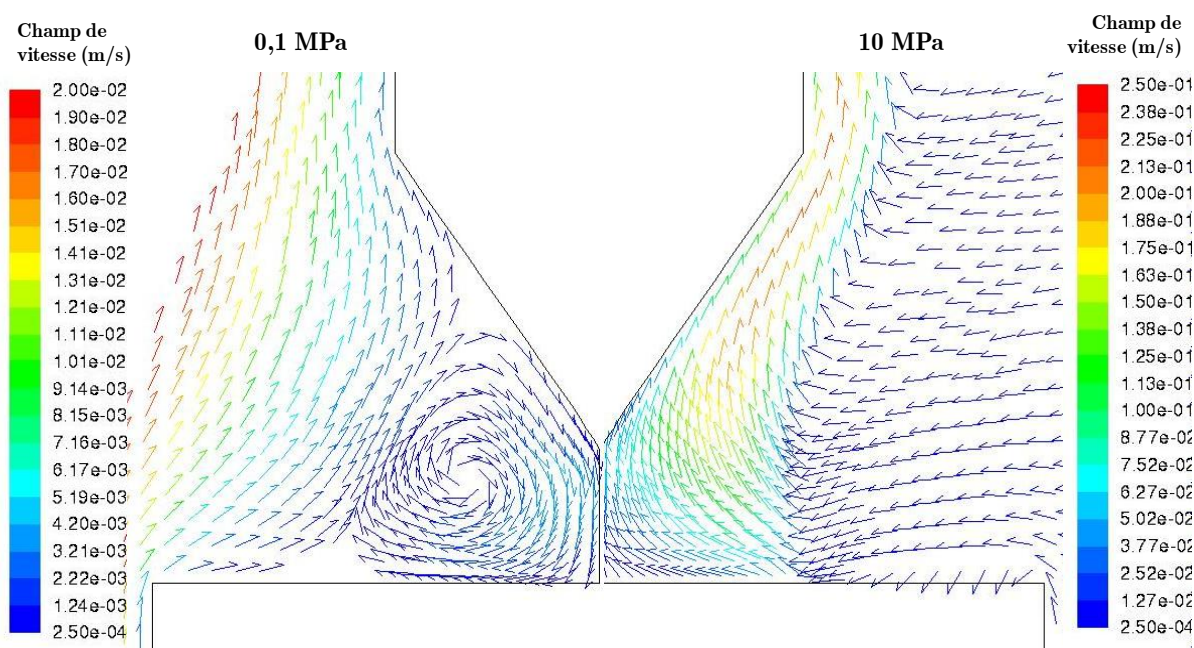


Figure 87. Champ de vitesse pour deux pressions : 0,1 et 10 MPa. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm ; argon.

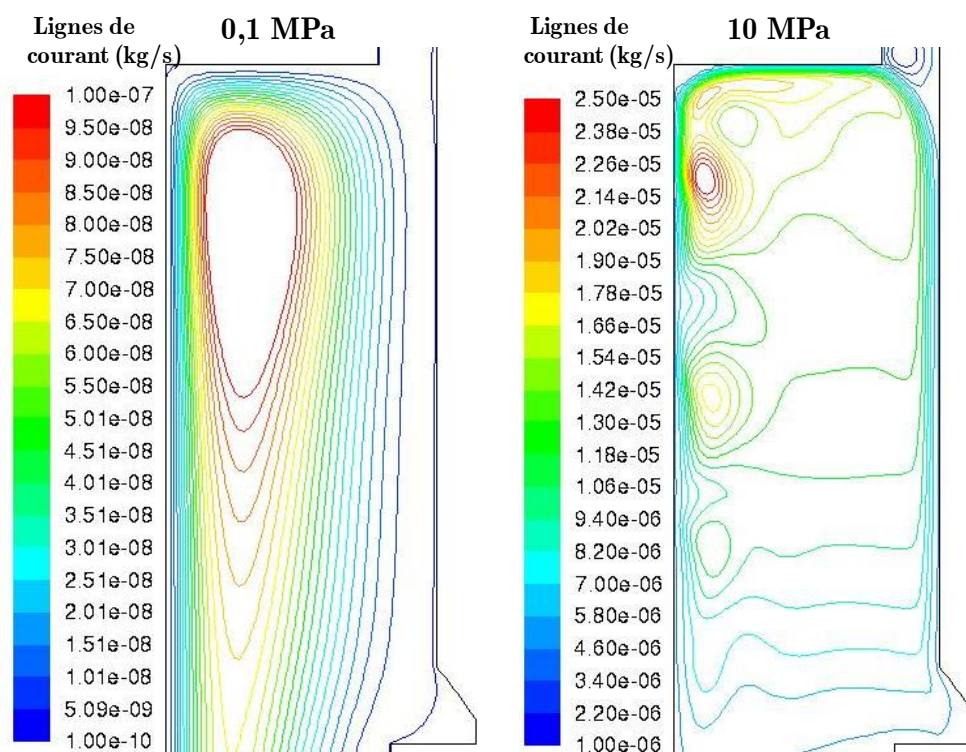


Figure 88. Lignes de courant dans la chambre réactionnelle pour deux pressions : 0,1 et 10 MPa. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm ; argon.

5.6.4 Influence de l'intensité de courant

Bien que loin de nos conditions d'étude, nous nous intéressons à l'influence de l'augmentation du courant sur le phénomène écoulement et sur la décharge.

La figure 89 illustre la distribution de la température dans la zone d'arc d'une décharge dans l'argon pour deux intensités de courant : 0,3 et 1,5 A. Comme nous pouvons l'imaginer, l'augmentation du courant favorise l'expansion de l'arc (plus de puissance) et augmente la température de l'arc (~ 8500 K pour une intensité de courant de 1,5 A). Le volume de l'arc est donc plus important pour une intensité de 1,5 A.

La figure 90 illustre la distribution de l'écoulement dans la zone d'arc d'une décharge dans l'argon pour deux intensités de courant : 0,3 et 1,5 A. Nous constatons que l'augmentation du courant favorise l'influence des forces électromagnétiques qui poussent l'écoulement dans le sens du courant (vers l'anode). Les forces de pesanteur ne gouvernent plus uniquement l'écoulement dans la zone d'arc. Ce phénomène nous l'avons vu dans le cas illustré sur la figure 87. Dans ces conditions, le volume de l'arc augmente grâce à la poussée de la force de Lorentz vers l'extérieur de la zone d'arc et, similaire qu'à pression atmosphérique, la stabilité de la décharge est difficilement assurée à cause du libre déplacement du point d'accrochage de l'arc dans la surface anodique. La stabilité de la décharge n'est donc pas favorisée ni par les effets électromagnétiques ni par la convection naturelle liée à l'haute pression.

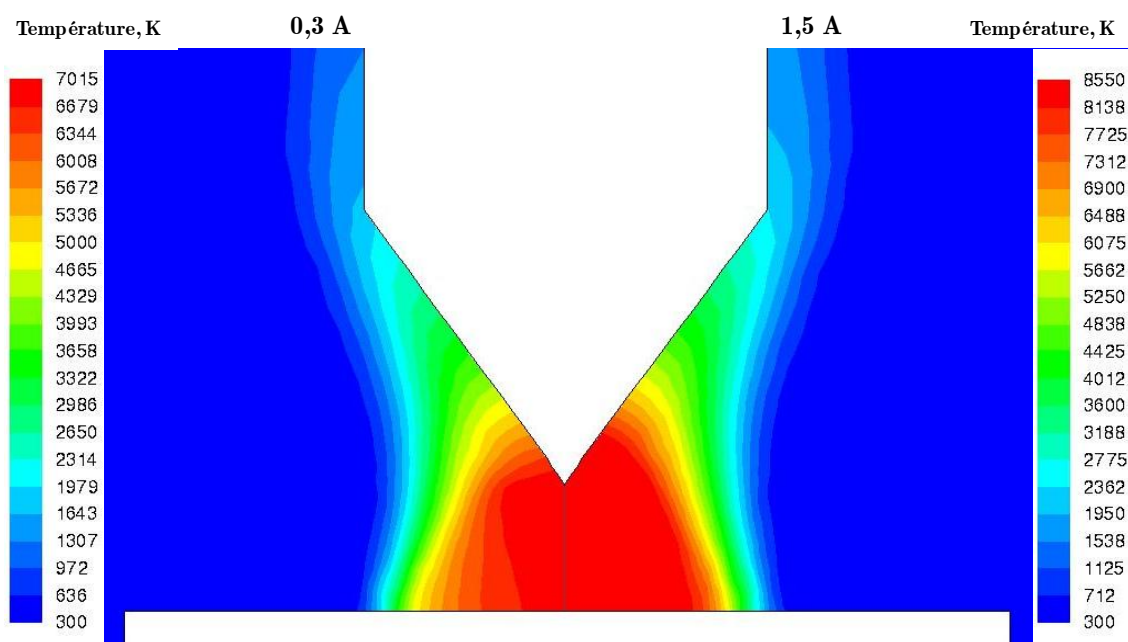


Figure 89. Distributions de températures dans la zone d'arc dans l'argon pour deux intensités de courant : 0,3 et 1,5 A. Conditions : 10 MPa ; 0,5 mm.

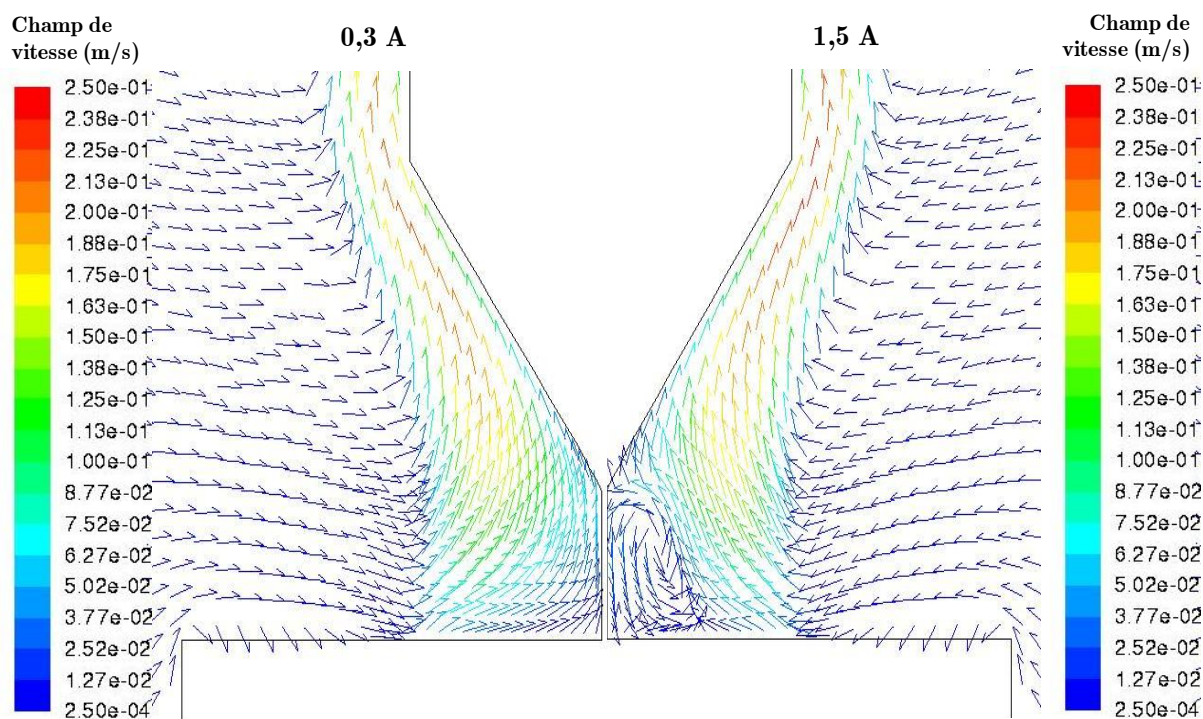


Figure 90. Champ de vitesse d'une décharge dans l'argon pour deux intensités de courant : 0,3 et 1,5 A. Conditions : 10 MPa ; 0,5 mm.

5.6.5 Influence de la température à la surface des électrodes

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la température à la surface des électrodes agit sensiblement sur la chute du potentiel de la décharge. Pour cette raison, nous nous intéressons aux variations du comportement qui peut avoir l'écoulement et la décharge.

La figure 91 montre la distribution de la température et de vitesse dans la zone d'arc d'une décharge dans l'argon pour une pression de 10 MPa. A gauche de la figure, le cas sans la prise en compte des températures à la surface des électrodes tandis qu'à droite de la figure, nous considérons une température à la surface des électrodes (T_w) de 3000 K.

Nous constatons que la variation de la température entre la colonne d'arc et la surface des électrodes favorise l'augmentation de la vitesse par convection. Toutefois, à l'extérieur de l'arc, le volume réactionnel ne semble pas varier avec le paramètre T_w . La température maximale atteinte avec le deux cas étudiés est de ~ 7000 K. Nous pouvons constater que les propriétés de l'arc ne varient pas en fonction du rayon de l'arc (cf. figure 92).

Nous pouvons donc estimer que le modèle utilisé n'est pas sensible aux variations de température à la surface des électrodes.

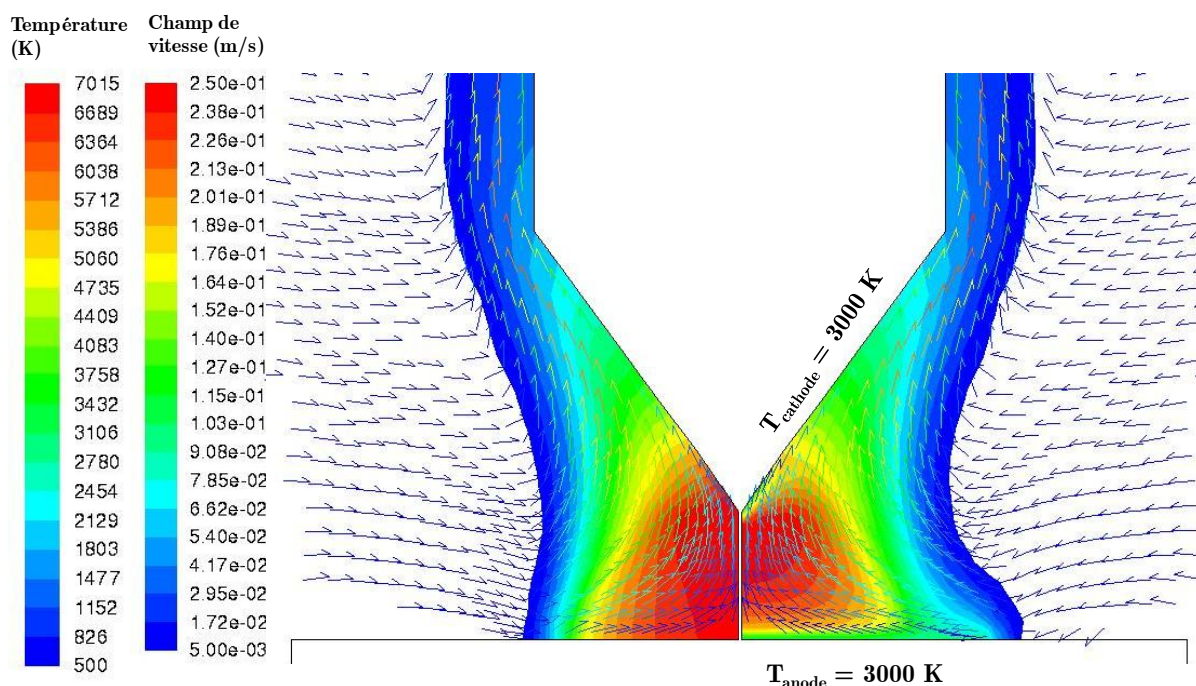


Figure 91. Champ de vitesse et des températures d'une décharge dans l'argon pour une pression de 10 MPa. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm ; $T_w = 3000$ K.

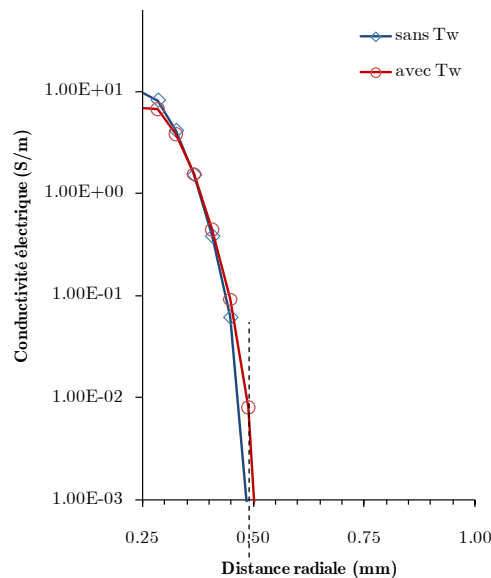


Figure 92. Conductivité électrique d'une décharge dans l'argon pour une pression de 10 MPa en fonction du rayon de l'arc. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm ; $T_w = 3000$ K.

En résumé, nous avons évalué le comportement et l'influence de l'écoulement sur la stabilité de la décharge et sur la distribution de la température, en fonction des paramètres d'étude (P , $d_{inter-electrode}$, I). Ici, nous avons considéré la décharge d'arc à l'ETL.

Dans cette étude, nous avons montré que la géométrie des électrodes jouait un rôle important vis à vis de l'écoulement et de la stabilité de la décharge. L'utilisation d'une pointe favorise l'effet cheminée près de la surface de la cathode. Parmi les géométries envisagées, la géométrie de type plan (anode) – cône (cathode) est apparue particulièrement adaptée à notre cas.

Nous avons constaté que le rayon de l'arc est plus petit dans une géométrie conique (~0,65 mm dans le cas de la géométrie plane et entre 0,5 et 0,6 mm dans le cas de la géométrie conique) et qu'il est également plus petit à hautes pressions (sa valeur varie respectivement entre 0,65 et 0,6 mm à 0,1 et 10 MPa).

Nous avons montré que l'influence des forces électromagnétiques à haute pression et faibles courants, était négligeable : le comportement fluide étant alors essentiellement gouverné par les forces pesanteur (notons que ce n'est plus le cas pour des courants supérieurs à 1,5 A). En effet, cette cellule de recirculation représente la force électromagnétique de Lorentz qui pousse l'arc dans le sens de l'intensité de courant. Nous pouvons croire d'une part que le volume de l'arc augmente grâce à la poussée de la force de Lorentz vers l'extérieur de la zone d'arc, et d'autre part, qu'à pression atmosphérique la stabilité de la décharge est difficilement assurée à cause du libre déplacement du point d'accrochage de l'arc dans la surface anodique. A haute pression (10 MPa), seulement les forces de pesanteur gouvernent la zone d'arc et la décharge. Dans ces conditions, la décharge est stabilisée par convection naturelle.

Dans le cas de 1,5 A, nous avons observé d'une part que le volume de l'arc était plus important et d'autre part, que l'augmentation du courant favorise l'influence des forces électromagnétiques. Les forces de pesanteur ne gouvernent plus uniquement l'écoulement dans la zone d'arc. Dans ces conditions la stabilité de la décharge est difficilement assurée. Ce phénomène nous l'avons vu à pression atmosphérique (cf. figure 87). La stabilité de la décharge n'était donc pas favorisée ni par les effets électromagnétiques ni par la convection naturelle à haute pression.

Parmi les deux géométries évaluées, nous avons pu conclure que la géométrie conique favorisait la stabilité de la décharge par convection naturelle (géométrie semblant la plus adaptée pour nos essais expérimentaux) dans le cas où les forces de Lorentz ne sont pas dominantes.

La qualité du mélange a été évaluée à partir de la taille des cellules de recirculation, ce qui nous a permis d'observer que le mélange à haute pression était défavorisé par rapport à la pression atmosphérique.

Bien que nous ayons observé dans le chapitre précédent (chapitre 3) que la température à la surface des électrodes agissait sensiblement sur la chute du potentiel de la décharge, nous avons enfin observé, que le modèle utilisé n'est pas sensible aux variations de température à la surface des électrodes.

Afin d'avoir une géométrie plus performante et une décharge plus stable, nous pensons qu'une géométrie possédant une surface des électrodes moins importantes pourrait fixer plus facilement les pieds de la décharge favorisant ainsi sa stabilité. Nous pensons également qu'un compromis entre la pression et la géométrie des électrodes pourrait favoriser la stabilité de la décharge. Un compromis entre la pression et la géométrie des électrodes pourrait favoriser la stabilité de la décharge. Les paramètres qui devront être étudiés par la suite sont le degré de la pointe conique conjointement à l'augmentation de l'écartement inter-électrode. Une diminution de la longueur de la chambre réactionnelle pourrait favoriser le mélange.

5.7 Conclusions

Ce chapitre s'est intéressé à la modélisation numérique du procédé, à travers l'étude de l'écoulement à l'intérieur du réacteur dans l'hypothèse d'un plasma à l'équilibre thermodynamique.

Dans un premier temps, nous avons évalué le comportement et l'influence de l'écoulement sur la stabilité de la décharge et sur la distribution de la température en fonction des paramètres d'étude : pression, écartement inter-électrode, intensité de courant. Ici, nous avons considéré la décharge d'arc à l'ETL.

Dans cette étude, nous avons montré que la géométrie des électrodes jouait un rôle déterminant vis à vis de l'écoulement et de la stabilité de la décharge. L'utilisation d'une pointe favorise l'effet cheminée près de la surface de la cathode. Parmi les géométries envisagées, la géométrie de type plan (anode) - cône (cathode) est apparue particulièrement adaptée à notre cas.

Nous avons constaté que le rayon de l'arc était plus faible dans une géométrie conique ($\sim 0,65$ mm dans le cas de la géométrie plane et entre 0,5 et 0,6 mm dans le cas de la géométrie conique), ainsi qu'à hautes pressions (sa valeur varie respectivement entre 0,65 et 0,6 mm, à 0,1 et 10 MPa).

Nous avons également observé que l'influence des forces électromagnétiques était négligeable à haute pression et faibles courants, le comportement fluide étant alors essentiellement gouverné par la force de pesanteur (notons que ce n'est plus le cas pour des courants supérieurs à 1,5 A).

A haute pression (10 MPa), seule la force de pesanteur est dominante dans la décharge. Dans ces conditions, la décharge est stabilisée par convection naturelle. Toutefois, à 10 MPa et 1,5 A, l'influence des forces électromagnétiques ne sont plus négligeable. Dans ces conditions la stabilité de la décharge est difficilement assurée à cause du libre déplacement du point d'accrochage de l'arc dans la surface anodique (comportement similaire à pression atmosphérique).

Parmi les deux géométries évaluées, nous avons pu conclure que la géométrie cathode-conique favorisait la stabilité de la décharge par convection naturelle (géométrie semblant la plus adaptée pour nos essais expérimentaux) dans le cas où les forces de Lorentz n'étaient pas dominantes.

La qualité du mélange a été évaluée à partir de la taille des cellules de recirculation, ce qui nous a permis d'observer que le mélange à haute pression était défavorisé par rapport à la pression atmosphérique.

Bien que nous ayons observé dans le chapitre précédent que la température à la surface des électrodes agissait sensiblement sur la chute du potentiel de la décharge, nous avons enfin montré que le modèle utilisé n'était pas sensible aux variations de température à la surface des électrodes.

Afin d'avoir une géométrie plus performante et une décharge plus stable, nous pouvons imaginer que le changement de polarité des électrodes pourrait favoriser la stabilité de la décharge. En effet, le sens de la force de Lorentz serait le même que celui des forces convectives. Une géométrie pointe-conique pour les deux électrodes pourrait fixer plus facilement les pieds de la décharge favorisant ainsi sa stabilité. Enfin, une diminution de la longueur de la chambre réactionnelle pourrait être favorable au mélange.

Références

- [136] Wendelstorf V. J., “Ab initio modelling of the thermal plasma gas discharge (electric arcs)”, thèse d’état, 2002.
- [137] Vacquié S., “L’arc électrique”, CNRS Editions, 2000.
- [138] Benilov M. S., Cunha M. D., et Faria M. J., “Variations of the pattern of current transfer to thermionic cathodes”, ICOPS 2008.
- [139] Benilov M. S., “Understanding and modelling plasma-electrode interaction in high-pressure arc discharge: a review”, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 2008.
- [140] Larsen H. L., “AC Electric arc models, for a laboratory set-up and silicon metal furnace”, thèse de Doctorat, 1996.
- [141] Benoy D.A., “Modelling of thermal argon plasmas”, PhD thesis, Eindhoven University of Technology, 1993.
- [142] Janssen G. M., “Design of a General Plasma Simulation Model, Fundamental Aspects and Applications”, PhD thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2000.

Chapitre 6

Etude expérimentale de décharges électriques à très haute pression et à faible courant

6.1 Introduction

Ce chapitre aborde l'étude du comportement physico-chimique de décharges électriques en fonction des paramètres suivants : pression, courant, distance inter électrodes et nature du milieu gazeux pour les cas non-réactif et réactif.

Le chapitre est composé de deux parties. La première présente le dispositif expérimental conçu au sein de notre laboratoire tandis que la seconde présente les résultats obtenus.

Les essais ont été réalisés avec les gaz plasmagènes suivants Ar , H_2 , CO , N_2 ainsi qu'avec divers mélanges, une pression de fonctionnement comprise entre 0,1 et 15 MPa, un courant variant entre 0,1 et 0,5 A et un écartement inter-électrode compris entre 0,1 et 1,5 mm.

6.2 Dispositif expérimental

L'étude bibliographique nous a permis d'identifier les conditions opératoires des procédés industriels existants. Le cahier des charges du dispositif de laboratoire a été établi sur cette base. Les principales caractéristiques du dispositif expérimental sont rappelées ci-après:

- Le dispositif de type pointe-pointe doit fonctionner en mode « batch » ;
- Il doit permettre l'obtention de pressions allant 15 MPa ;
- Il doit permettre la mesure de la température dans la chambre réactionnelle ;
- Le système de génération électrique doit être capable : d'une part d'amorcer une décharge à haute pression, d'autre part de contrôler la puissance injectée dans la décharge ;
- Le système doit être équipé d'un dispositif de mesure des caractéristiques électriques « courant-tension » de la décharge ;
- Il doit permettre le prélèvement des gaz en sortie de réacteur en vue de leur analyse.

6.2.1 Banc d'essai

La figure 93 présente le schéma fonctionnel du banc expérimental. Il est composé de cinq éléments principaux :

- **L'alimentation électrique.** La source d'alimentation électrique doit être capable de réaliser l'amorçage de l'arc sous haute pression et d'assurer son maintien une fois l'arc amorcé. Dans le cas de décharges d'arc continues, dans une configuration à électrodes fixes, le principal problème provient du fait que la tension de claquage est plusieurs ordres de grandeurs supérieures à la tension établie une fois l'arc amorcé. Dans ces travaux, nous avons utilisé deux alimentations électriques distinctes : une alimentation électronique de type « Hacheur – Dévolteur », une alimentation électronique de type « Convertisseur à Résonance » ;
- **Le réacteur.** Plusieurs prototypes ont été réalisés. Ils seront détaillés dans la section 5.2.3 ;
- **Le système d'alimentation de gaz.** Il permet le remplissage du réacteur (gaz non-réactifs et réactifs). Le principe consiste à réaliser le mélange désiré dans un réservoir tampon de 70 cm^3 à partir du contrôle de la pression partielle de chacun des gaz grâce à des détendeurs placés sur chaque bouteille. Pour le cas non réactif les gaz et mélanges suivants ont été étudiés : Ar , N_2 , H_2 , $Ar-N_2$, $Ar-H_2$. Pour le cas réactif : H_2-CO ;
- **Les outils de diagnostic.** Ils permettent de mesurer le courant et la tension aux bornes de la décharge ainsi que la température et la pression à l'intérieur du réacteur ;
- **Le système d'analyse chimique.** Il permet d'analyser les gaz issus du réacteur par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

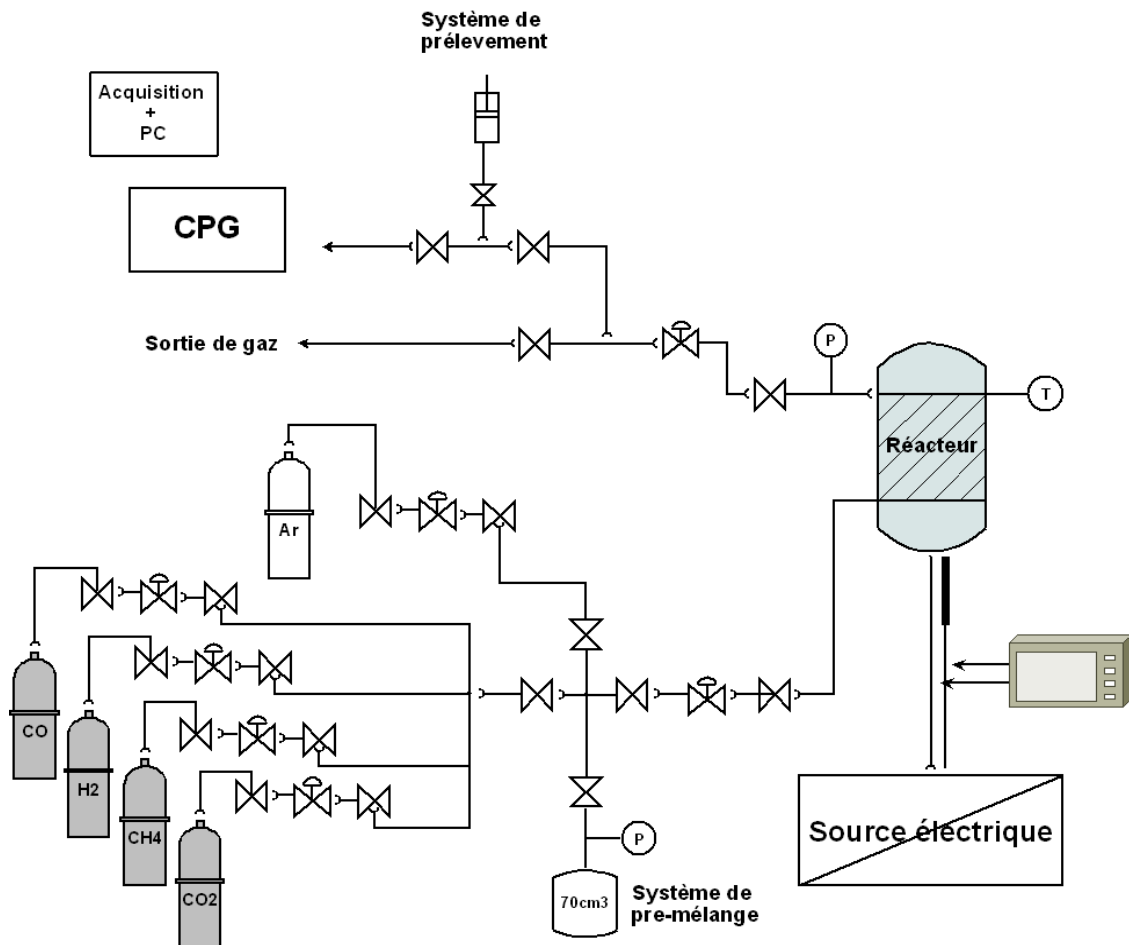


Figure 93. Schéma fonctionnel du banc expérimental.

6.2.2 Alimentation électrique

Rappelons que l'application d'une tension continue entre deux électrodes situées dans un milieu gazeux reste une méthode classique pour réaliser une décharge. Chaque dispositif de décharge a sa propre caractéristique qui résulte du couplage entre :

- La caractéristique du gaz à pression et sa composition ;
- La géométrie du dispositif.

Sur la figure 94 nous observons l'évolution de la courbe courant-tension d'une décharge d'arc. Nous l'interprétons de la façon suivante. Au départ, une forte tension, appelée tension de claquage $U_{claquage}$, doit être appliquée aux bornes des électrodes afin d'ioniser le gaz plasmagène et donc de créer le plasma (cf. section 2.2.4.1, chapitre 2). Une fois le gaz ionisé, le milieu devient conducteur ce qui provoque une brusque diminution de la tension aux bornes des électrodes.

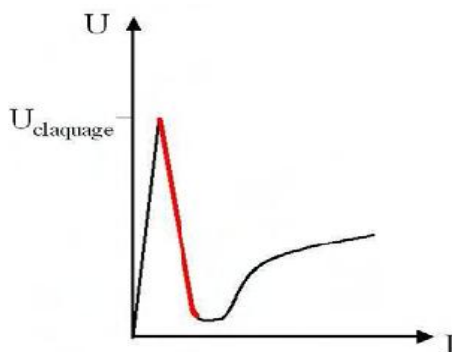


Figure 94. Caractéristique tension – courant d’une décharge de type arc. Le domaine d’étude est signalé en rouge, il correspond au domaine des décharges à haute-tension et faible courant [144].

L’arc se comporte comme un dipôle d’impédance non linéaire. La zone en rouge correspond au domaine d’étude qui nous intéresse particulièrement, à savoir le domaine des décharges non thermiques avec une caractéristique de type haute tension – faible courant.

Un autre paramètre important à considérer est le point de fonctionnement de la décharge. Celui-ci se situe à l’intersection de la courbe caractéristique de la décharge avec celle de la source (générateur). Il peut arriver que plusieurs points de fonctionnement soient ainsi déterminés, certains sont stables et d’autres pas. On démontre que les points où la caractéristique de la décharge possède une pente positive sont toujours stables [145][146]. En revanche, les points où la caractéristique possède une pente négative, ne sont stables que si la pente de la caractéristique du générateur est supérieure, en valeur absolue, à celle de la caractéristique de la décharge.

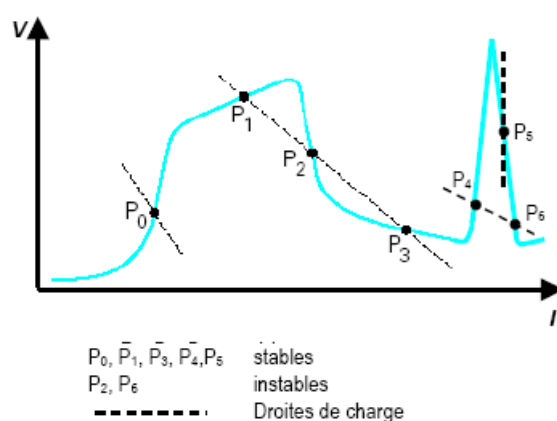


Figure 95. Variation de la stabilité des régimes de décharge en fonction du courant [144].

L’adaptation entre la source et la décharge apparaît donc d’une importance primordiale dans ce type d’application. L’alimentation d’une décharge dans la zone d’arc non thermique (points P5 et P6) est particulièrement délicate puisque la caractéristique de la source doit

être quasiment verticale (source de courant idéale) et que dans ce cas, l'intersection entre l'alimentation et la décharge est très mal définie¹⁵.

La caractéristique électrique d'une décharge dépend donc de la caractéristique du gaz (composition chimique, pression), des paramètres géométriques (écartement inter-électrodes, taille et forme) et physiques (conducteurs ou non conducteurs) des électrodes. Les points de fonctionnement électrique d'un système dépendent des caractéristiques de la source électrique et du dispositif de décharge. L'analyse statique dans le plan courant-tension permet de déterminer les conditions nécessaires pour obtenir des points de fonctionnement stables. Toutefois, ces conditions nécessaires ne sont pas suffisantes car elles résultent de l'étude des caractéristiques dynamiques de la source électrique et du dispositif de décharge.

Dans les générateurs de décharges, le contrôle de la puissance passe donc très souvent par celui du courant. Il s'agit là d'une problématique générale des plasmas et en particulier des plasmas non thermiques. Rollier [147] et Moreno [148] se sont intéressés aux comportements de trois technologies de sources de courant. Le principal inconvénient résidait dans le contrôle de la puissance injectée (courant) et dans la stabilité du régime de la décharge à maintenir.

Bien que dans notre cas d'étude une décharge continue ne présente pas les mêmes caractéristiques que le type de décharge utilisé par Rollier et Moreno, le contrôle de la puissance, ou le courant, représente un intérêt majeur.

De plus, nous nous confrontons à des milieux à très haute pression, où le comportement de la décharge n'est pas non plus le même que dans les études précédemment mentionnées. En effet, dans les milieux se rapprochant de la non-idéalité, les propriétés de transport du gaz varient fortement, notamment en ce qui concerne la conductivité électrique. Ainsi, deux autres facteurs rentrent en jeu, la tension d'amorçage de la décharge et la tension maximale que la source est capable de fournir à la décharge.

Comme nous l'avons vu précédemment, deux alimentations électriques ont été utilisées : « Hacheur-Dévolteur » et « Convertisseur à résonance ».

La première a été utilisée dans les travaux de Moreno [148]. La seconde a été utilisée dans les travaux de Rollier [147].

Nous présentons dans ce qui suit les principales caractéristiques des alimentations électriques utilisées :

Hacheur – Dévolteur

Il s'agit d'un prototype développé dans le cadre d'une collaboration entre le LEEI (Laboratoire d'électrotechnique et d'Electronique Industrielle), la société CIRTEM (Centre d'Ingénierie et de Recherche des Technologies de l'Electronique Moderne) et le CEP. Cette source électrique permet :

¹⁵ L'angle entre la caractéristique de la décharge et celle de la source est très faible.

- de contrôler de façon continue le courant en valeur moyenne et en valeur instantanée (afin d'éviter les points de fonctionnement à fort courant). La valeur du courant moyen de sortie est régulée entre deux valeurs de consigne (courant maximal et minimal) avec hystérésis. La boucle de régulation est réalisée à une fréquence proche de 10 kHz ;
- de fournir une tension à vide maximale de 5000 V et un courant réglable de 0 à 1 A ;

Convertisseur à résonance

Il s'agit d'une alimentation électrique commercialisée par la société TECHNIX. Cette alimentation basée sur une technologie de type « convertisseur à résonance série (LLC-SRC) » est constituée des éléments principaux indiqués ci-dessous :

- Redresseur primaire ;
- Onduleur ;
- Filtre ;
- Transformateur HT ;
- Redresseur HT ;
- Système de contrôle électronique.

Le convertisseur à résonance série se comporte comme une source de courant, ce qui signifie que le courant moyen de sortie reste constant quelle que soit la valeur de la charge et de la tension de sortie (dans les limites de l'alimentation). Cette propriété, très importante, persiste lorsque le convertisseur fonctionne dans des conditions sévères telles que des courts-circuits ou des arcs électriques. Cette alimentation électrique permet de contrôler le courant moyen pour des valeurs de consigne allant de 0 à 660 mA . La tension maximale en sortie est réglable entre 0 et 15 kV . La puissance maximale est de 10 kW .

6.2.3 Réacteur

Deux dispositifs de type pointe – pointe fonctionnant en mode « batch » ont été réalisés.

6.2.2.1 Premier prototype

Le premier réacteur nous a permis de travailler dans des conditions de pression et de température allant respectivement jusqu'à 10 MPa et 530 K . Le diamètre extérieur du réacteur est de 6 cm et la chambre réactionnelle possède un volume de $2,65\text{ cm}^3$. Le mélange stœchiométrique et la pression totale dans le réacteur ont été obtenus en contrôlant la pression partielle des gaz. Le schéma de principe du dispositif ainsi que le prototype développé est indiqué sur la figure 96. Le dispositif de décharge est constitué d'une bougie d'allumage d'automobile NGK BP7ES.

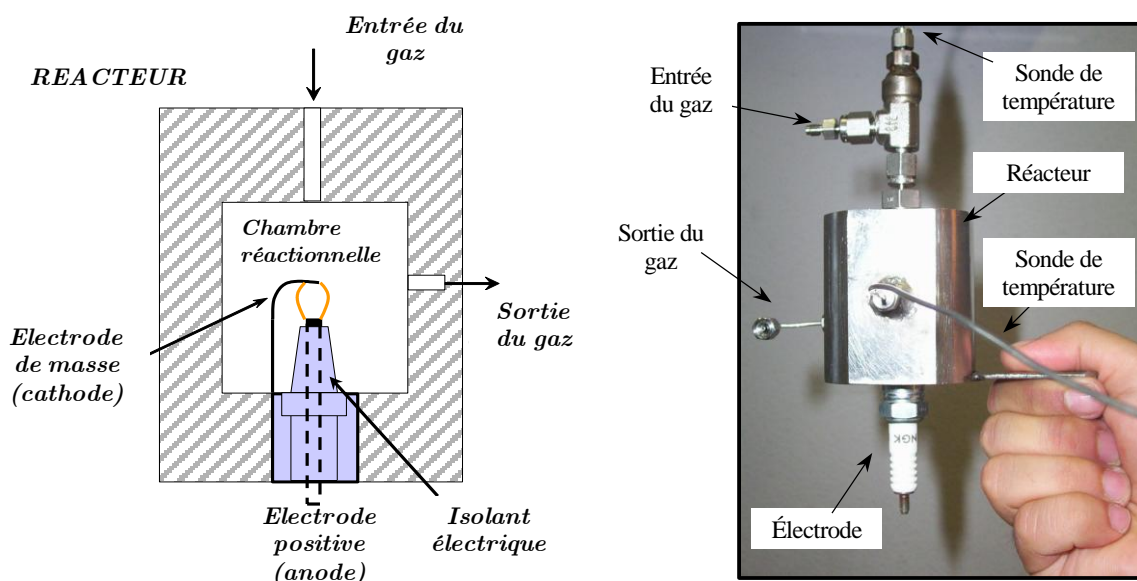


Figure 96. A gauche, schéma de principe du premier prototype ; A droite, une photo du réacteur.

Les essais réalisés ont très vite montré les limites de ce prototype. En particulier, la pression a été limitée à 3 MPa à cause de problèmes d'étanchéité au niveau de l'assemblage métal-céramique de la bougie. Nous avons également été confrontés à un autre problème majeur lié à la nature du matériau de l'électrode de masse à base d'aluminium qui a conduit à la fusion de l'électrode dans la plupart des expérimentations. Enfin, une autre difficulté importante liée à l'imprécision de la mesure de l'écartement inter-électrode due aux variations de température et aux effets érosifs, s'est avérée très pénalisante.

Les essais réalisés sur ce premier prototype nous toutefois ont permis d'effectuer un certain nombre d'essais préliminaires et de servir de base la conception d'un second prototype plus opérationnel.

6.2.2.2 Deuxième prototype

Le deuxième dispositif (voir figure 97) a été conçu pour permettre un meilleur ajustement de l'écartement inter-électrode grâce à plusieurs tiges de différentes longueurs. Le réglage de l'écartement inter-électrode ne peut pas être réalisé en continu mais doit être réalisé à l'arrêt du dispositif. Les problèmes d'étanchéité ont été résolus grâce à un nouveau montage.

Les dimensions du second prototype sont indiquées ci-après :

- Diamètre interne de la chambre : 1,27 cm ;
- Diamètre externe de la chambre : 2,54 cm ;
- Longueur de la chambre : 2 cm ;
- Volume du gaz de la chambre : 2,53 cm³ ;

- Longueur de l'anode : 6 cm ;
- Longueur de la tige cathodique : 6 cm.

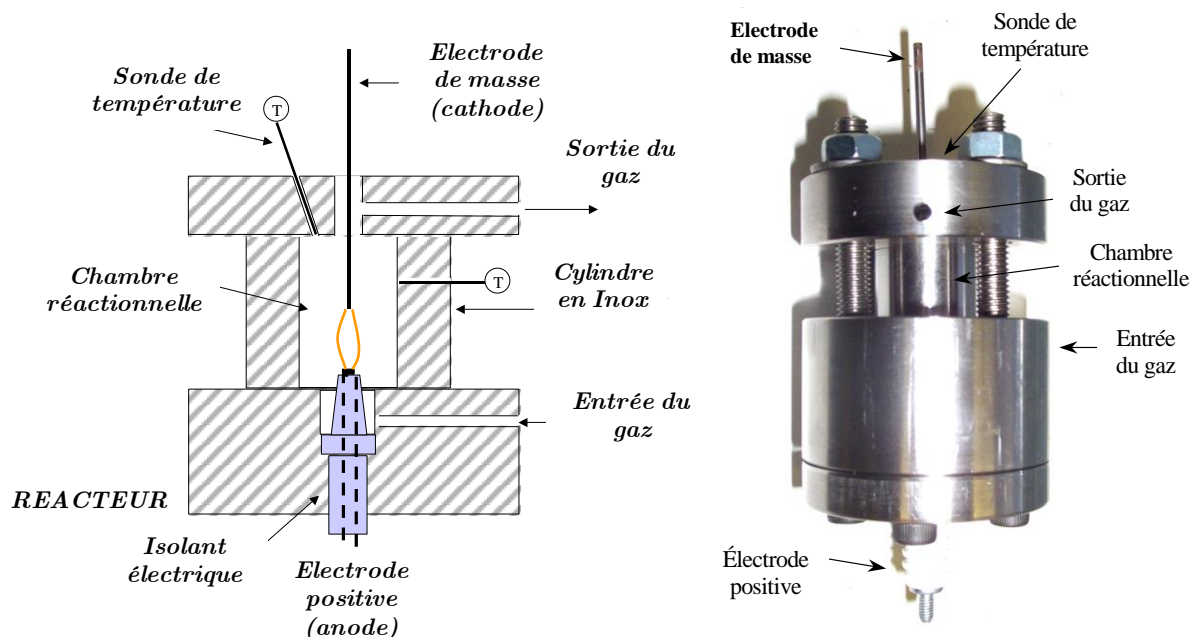


Figure 97. A gauche, schéma de principe du deuxième prototype ; A droite, une photo du réacteur.

6.2.4 Métrologie, analyse et diagnostic

6.2.4.1 Métrologie et diagnostic

Les **mesures de courant** de décharge ont été réalisées à l'aide d'une pince ampéremétrique, Lem Heme PR 30 à effet hall, permettant les mesures de courant continu et alternatif jusqu'à des fréquences de 100 kHz. Les **mesures de tension**, ont été réalisées à l'aide d'une sonde haute-tension de type Elditest, GE380, qui possède une bande passante comprise entre 0 et 5 MHz. Cette sonde permet de mesurer des pics de tension allant jusqu'à 15 kV.

Ces deux appareils sont connectés à un oscilloscope digital, HP54615B, de fréquence maximale 500 MHz, lui-même relié à un ordinateur. Les acquisitions électriques sont enregistrées sur un PC à l'aide d'une interface graphique développée sous HPVee. Le traitement des données électriques permet de déterminer, par exemple, les régimes de fonctionnement, la puissance et la caractéristique de la décharge.

Les **mesures thermiques** s'effectuent à l'aide de deux thermocouples de type K (Thermocoax) connectés à une boîte d'acquisition, HP34970A. Les mesures sont ensuite enregistrées sur un PC à l'aide d'une interface graphique développée sous HPVee. Les différents thermocouples dans le dispositif expérimental sont placés au niveau de la paroi interne et en sortie du réacteur (voir figure 97). Aucune mesure de température n'a pu être réalisée à proximité de

la zone de décharge à cause de problèmes d'accrochage de l'arc et de phénomènes de perturbations électromagnétiques.

La **mesure de pression** dans le réacteur est réalisée avec un capteur de pression piézorésistif Keller type PA-23S (gamme de pression: 0 à 20 MPa, sensibilité : $\pm 0,1$ MPa, température max. 573 K). En cas de défaillance de ce capteur de pression, la mesure a été assurée par un manomètre (inox-diam. 63mm pression 0 à 16 MPa) placé en sortie du réacteur. Un autre manomètre (inox-diam. 63mm pression 0 à 16 MPa), placé dans le réservoir de mélange, mesure le volume de gaz pré-conditionné pour l'expérience.

6.2.4.2 Analyse chimique

Un chromatographe en phase gazeuse (CPG), HP5890 series II, permet d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des gaz issus du réacteur. Le traitement des données est réalisé avec le logiciel Borwin version 1.50. L'analyseur CPG est équipé de deux colonnes remplies Porapak Q, d'un tamis moléculaire ainsi que de deux détecteurs : un catharomètre (TCD) et un dispositif à ionisation de flamme (FID). La température du four est réglée à 130 °C. Cette configuration permet au CPG le suivi des hydrocarbures légers jusqu'à C_4 avec un temps de rétention t_R typique de 15 minutes¹⁶.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse, est effectuée après l'arrêt du système à partir d'un échantillon de gaz prélevé dans le réacteur à l'aide d'une seringue de 60 ml (cf. figure 93).

L'échantillon de gaz est injecté manuellement dans la boucle d'alimentation du CPG.

Le signal du détecteur permet l'identification d'un composant grâce à son temps de rétention. Sa quantification est obtenue grâce à la mesure de la surface des signaux (voir chromatogramme, figure 98). Cette analyse quantitative suppose au préalable un étalonnage rigoureux de l'appareil.

¹⁶ Dans le cas où nous souhaiterions observer des hydrocarbures plus lourds $> C_4$, le conditionnement du CPG nécessiterait des temps de rétention plus élevés, environ 1 heure, et l'augmentation de la température du four ce qui n'a pas été possible dans le cas de notre travail.

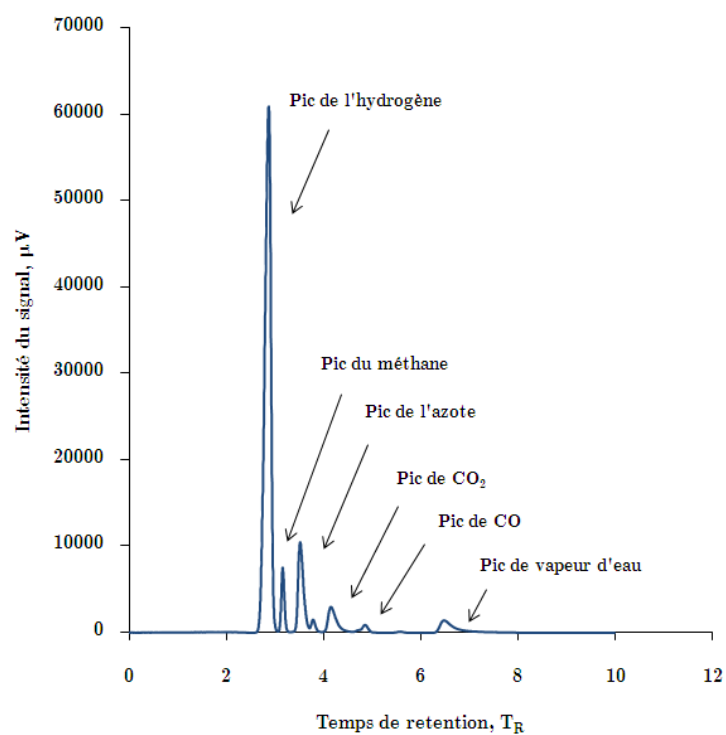


Figure 98. Analyse chimique qualitative et quantitative d'un gaz échantillon par chromatographie en phase gazeuse.

6.3 Caractérisation de la décharge à haute pression et faible courant

Dans cette section nous aborderons l'étude paramétrique d'une décharge électrique à haute pression et faible courant. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre le comportement physico-chimique de la décharge sous l'influence de la pression (P), de l'écartement entre les électrodes (d), du courant (I) et de la nature du gaz.

Nous divisons ce chapitre en deux sections. La première concerne l'étude paramétrique de la décharge dans un milieu non-réactif : gaz monoatomique (Ar) puis moléculaire (N_2), puis des mélanges non réactifs de type Ar/H_2 et Ar/N_2 .

La deuxième section est consacrée à l'étude expérimentale réalisée dans un mélange réactif de gaz de synthèse H_2/CO . L'intérêt de cette section repose sur l'évaluation préliminaire de production d'hydrocarbures de synthèse.

6.3.1 Milieu non-réactif

6.3.1.1 Plan d'expériences

Bien que l'étude du comportement de la décharge d'arc repose sur la variation de tous les paramètres mis en jeu, la quantité de données et le temps nécessaire pour mener les expériences rend impossible la réalisation de tous les points de mesure. C'est pourquoi, nous adoptons un plan d'expérience qui nous permettra d'optimiser le nombre de données expérimentales nécessaires pour caractériser le procédé en milieu non-réactif. Nous appliquons une méthode de plan d'expériences¹⁷ basée sur un modèle factoriel 2^k :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n b_{ij} x_i x_j \quad (6.1)$$

où y représente la réponse, n le nombre de paramètres d'étude, x_i le paramètre d'étude du facteur i , et a_i , b_i les coefficients d'ajustement.

Dans notre cas, la réponse (y) se traduit par la tension aux bornes de la décharge. Les paramètres d'étude, au nombre de 3, sont : la pression P , le courant I et l'écartement des électrodes d dont les valeurs minimales et maximales sont respectivement 2 et 12 MPa, 100 et 350 mA, 0,5 et 1,5 mm. Cette étude requiert 8 essais.

A partir des valeurs expérimentales obtenues aux conditions minimales et maximales de nos paramètres, nous pouvons d'abord caractériser la réponse puis accéder aux informations concernant l'influence de chaque paramètre sur la tension de la décharge. Nous résoudrons ensuite les algorithmes statistiques développés dans la littérature [149][150] puis nous

¹⁷ Les plans d'expérience font partie de la chimiométrie qui exprime les méthodes statistiques et mathématiques appliquées à la chimie.

interpréterons les résultats. Le tableau ci-dessous indique l'étude des effets de chaque paramètre et leur interaction sur la tension aux bornes des électrodes.

Tableau 16. Etude du comportement de la tension en fonction des paramètres I , d et P . Matrice des effets (niveau +, 350 mA, 1,5 mm, 12 MPa ; niveau -, 100 mA, 0,5 mm, 2 MPa)

Essai	Moyenne	Facteur			Interaction				Réponse
		I	d	P	$I \times d$	$I \times P$	$P \times d$	$I \times d \times P$	Tension
1	+	-	-	-	+	+	+	-	31
2	+	+	-	-	-	-	+	+	12
3	+	-	+	-	-	+	-	+	36
4	+	+	+	-	+	-	-	-	23
5	+	-	-	+	+	-	-	+	39
6	+	+	-	+	-	+	-	-	16
7	+	-	+	+	-	-	+	-	49
8	+	+	+	+	+	+	+	+	31
Diviseur	8	8	8	8	8	8	8	8	
Effets	29,625	-9,125	5,125	4,125	1,375	-1,125	1,125	-0,125	

La matrice d'effets (tableau 16) montre que le courant appliqué à la décharge a un effet négatif sur la tension. En d'autres termes, nous pouvons dire que la tension est une valeur décroissante du courant. En revanche, la tension est une fonction croissante de l'écartement inter-électrode et de la pression.

Le point le plus intéressant de cette étude concerne les effets des interactions entre les facteurs P , I et d . L'influence de l'interaction est mesurée également par la valeur des effets. Notons que l'effet de l'interaction $I \times d$ et $P \times d$ est positif, ce qui indique que l'interaction est dominée par l'effet du facteur d . Ce qui n'est pas le cas de l'interaction $I \times P$. L'interaction entre les trois paramètres est négligeable à cause de la faible valeur de son effet. Grâce à cette étude, nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'interaction entre les paramètres $I \times d$, $I \times P$, $P \times d$. Pour cette raison, nous considérons important porter une spécial attention sur les paramètres P , I et d à l'heure d'étudier les expressions caractérisant le comportement d'une décharge d'arc.

6.3.1.2 Expression de la courbe caractéristique I - V en fonction de la pression

Le plan d'expériences nous permet une première analyse du comportement de la décharge. Pour l'approfondir, nous avons supposé que la courbe caractéristique de la décharge pouvait être représentée par l'expression publiée par H. Ayrton [151] en la généralisant pour des conditions à très hautes pressions. Rappelons que la formule proposée par Ayrton décrit une décharge d'arc se situant dans un milieu à pression atmosphérique, entre deux électrodes (en graphite). Les courbes, valides entre 2 et 14 A, décrivent le comportement I - V de la décharge

d'arc pour différentes valeurs d'écartement inter-électrodes (cf. 2.2.3.4, chapitre 2). Cette expression s'écrit :

$$U_{arc} = a_0 + a_1 L + \frac{b_0 + b_1 L}{I} \quad (6.2)$$

Où a_i , b_i , $i = 1, 2$, représentent des constantes empiriques, L la longueur de l'arc et I le courant total de l'arc. Pour généraliser le modèle d'Ayrton, il faut le considérer sous la forme :

$$U_{arc} = \alpha(L, P) + \frac{\beta(L, P)}{I} \quad (6.3)$$

Un développement de Taylor autour de $L = 0$ et $P = 1$ bar permet d'écrire :

$$\alpha(L, P) = a_0 + a_1 L + a_2 P + a_3 L \times P + \dots \quad (6.4)$$

$$\beta(L, P) = b_0 + b_1 L + b_2 P + b_3 L \times P + \dots \quad (6.5)$$

et ainsi

$$U_{arc} = a_0 + a_1 L + a_2 P + a_3 L \times P + \frac{b_0 + b_1 L + b_2 P + b_3 L \times P}{I} \quad (6.6)$$

Cette expression sera ajustée dans des conditions de pression situées entre 2 et 15 MPa, pour un écartement inter – électrode variant entre 0,5 et 1,5 mm et dans une plage de courant allant de 100 à 350 mA.

6.3.1.3 Résultats : nature du gaz, écartement, courant, pression

Stabilité de la décharge

Dans une étape préliminaire à l'obtention de courbes caractéristiques de la décharge, nous nous sommes intéressés à la stabilité des décharges alimentées par le convertisseur à résonance. La stabilité d'une décharge en régime continu, est observée grâce à l'évolution temporelle de la tension.

Les figures 99 et 100 montrent plusieurs exemples de l'évolution de la tension de la décharge lorsque celle-ci est considérée stable. En effet, dans un régime continu (notre cas), la source électrique oscille, en fonction du temps, entre deux valeurs de tension (maximale et minimale) autour d'une valeur moyenne. En l'absence de décharge, ces variations (propres à l'alimentation électrique) sont autour de ~ 5 V en valeur absolue. Atours de cette valeur et en présence d'une décharge d'arc, la variation de la tension de la décharge est considérée négligeable et donc la décharge est stable. Le calcul de l'écart type de la tension pour un oscillogramme permet de quantifier les oscillations.

Les figures 101 et 102 montrent les écarts-type de la tension en fonction de la pression pour un écartement de 1,5, 1 et 0,5 mm d'une décharge dans l'argon et dans l'azote. Notons que les fluctuations de la tension de la décharge sont importantes à faible courant et haute pression. Dans le cas de l'argon, la source électrique n'a pas de difficultés à produire une décharge stable.

En effet, l'écart-type maximal observé à une pression de 10 MPa, est égal à 9 V pour 1,5 mm et 2 V pour 0,5 mm. A plus basses pressions ($P < 10$ MPa), les fluctuations ne dépassent pas 6 V à 1,5 mm, 1,5 V à 0,5 mm quelle que soit la valeur de courant.

Dans le cas de l'azote, la décharge est plus instable à fort écartement inter électrode. La valeur maximale d'instabilité à 1 mm se situe entre 13 et 17 V pour un courant de 100 mA, et entre 4 et 6 V pour un courant de 300 mA. Notons que, pour un courant de 300 mA, la valeur des fluctuations est peu influencée par l'écartement. A courants plus importants, la décharge devient de plus en plus stable.

De façon générale, on remarque logiquement que la décharge est plus stable vers les forts courants ($I > 250$ mA) quelle que soit la pression du milieu et l'écartement inter-électrode.

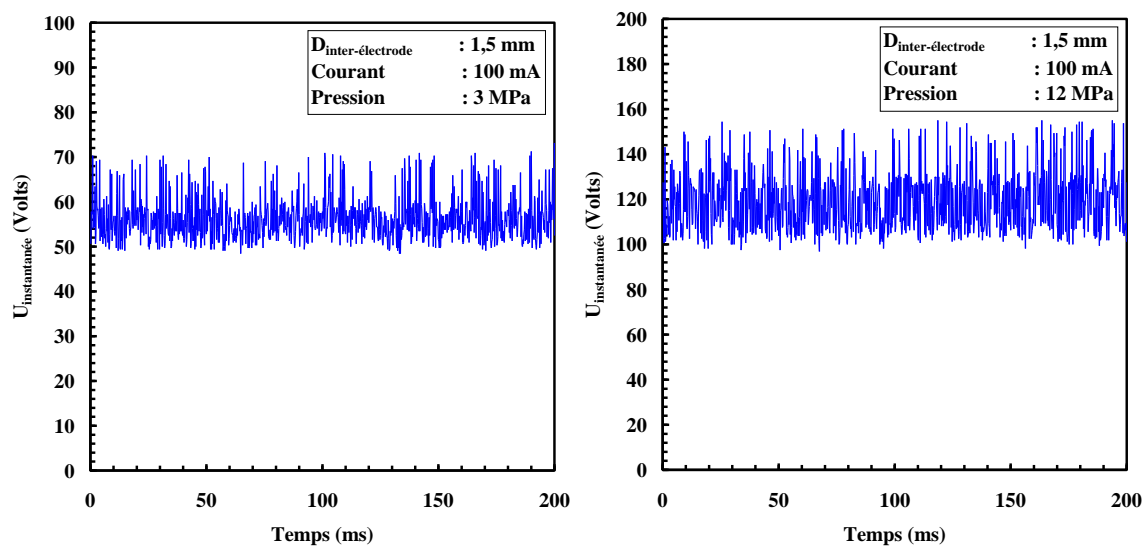


Figure 99. Evolution temporelle de la tension aux bornes de la décharge à 3 MPa (gauche) et 12 MPa (droite) (Ar pur, 100 mA, 1,5 mm).

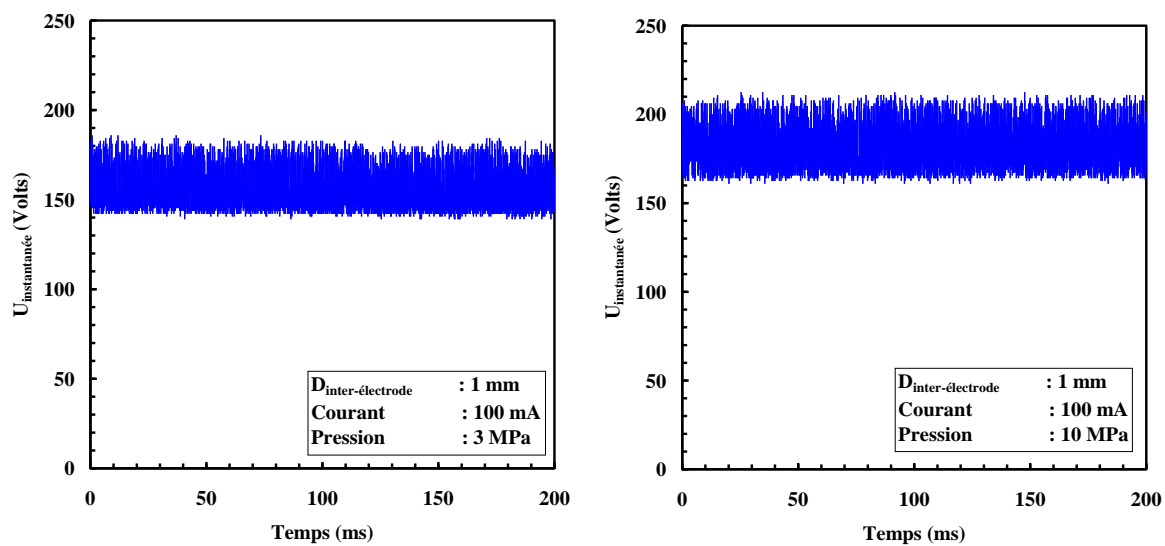


Figure 100. Evolution temporelle de la tension aux bornes de la décharge à 3 MPa (gauche) et 10 MPa (droite) (Azote pur, 100 mA, 1 mm).

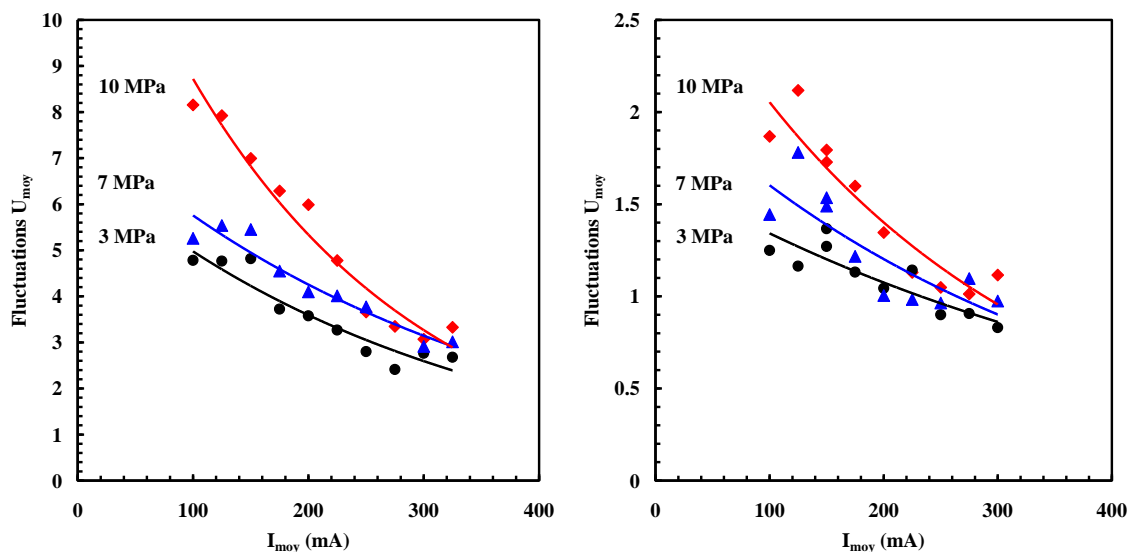


Figure 101. Fluctuations de la tension moyenne en fonction du courant moyen pour différentes valeurs de pression dans le réacteur. (à gauche) *Ar pur, 1,5 mm* ; (à droite) *Ar pur, 0,5 mm*.

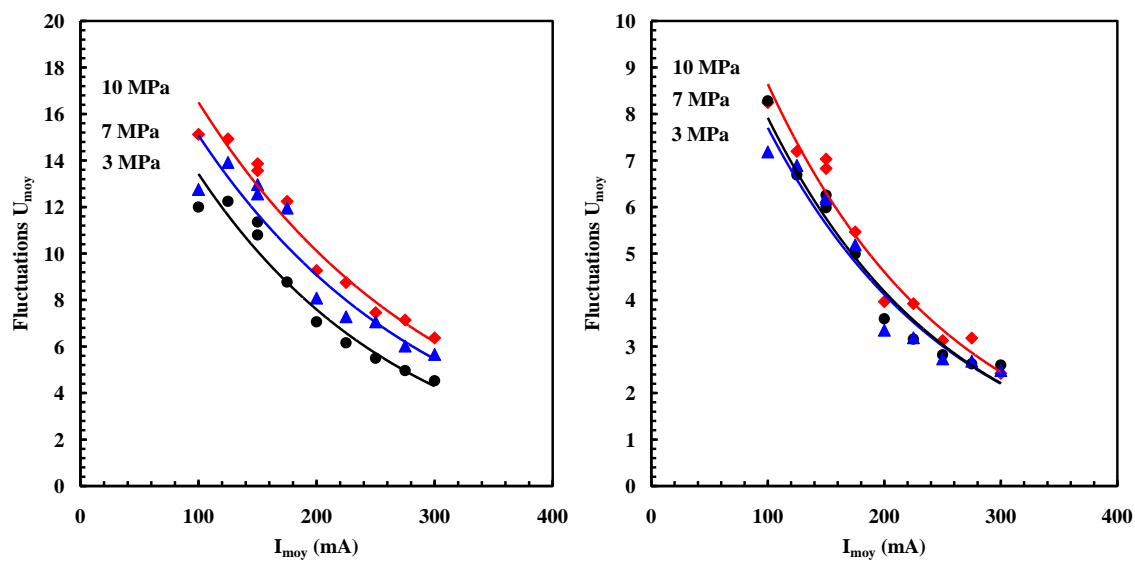


Figure 102. Fluctuation de la tension moyenne en fonction du courant moyen pour différentes valeurs de pression dans le réacteur. (À gauche) $N_2, 1\ mm$; (à droite) $N_2\ pur, 0,5\ mm$.

Courbes caractéristiques courant-tension d'une décharge

La figure 103 présente les courbes caractéristiques courant-tension d'une décharge dans l'argon pur alimenté par la source électrique convertisseur à résonance pour trois valeurs de pression : 3, 7 et 10 MPa, et trois valeurs d'écartements inter-électrodes : 0,5, 1 et 1,5 mm. La figure 104 montre la série de résultat obtenue avec l'azote dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Sur les graphiques, les barres représentent l'écart type de la mesure expérimentale et les lignes continues représentent l'ajustement de la fonction d'Ayrton généralisée (cf. section 6.3.2.2). Nous constatons, d'après nos résultats, que la décharge électrique se situe dans un régime de transition entre une décharge luminescente et une décharge d'arc. Nos résultats montrent que l'écart-type de la tension ne dépasse pas 5% de la valeur moyenne ce qui est caractéristique d'une décharge stable.

Grâce à nos résultats expérimentaux nous pouvons déterminer les coefficients d'ajustement de la fonction d'Ayrton généralisée et qui sont présentés dans le tableau 17.

Tableau 17. Valeurs des coefficients du modèle d'Ayrton généralisé.

	a_0	a_1	a_2	a_3	b_0	b_1	b_2	b_3
Argon	12,61	3584,80	0,14	-525,92	0,10	610,42	-0,35	766,24
Azote	43,17	7844,28	-1,74	3744,18	-3,97	15854,84	0,78	-844,25

A partir des valeurs obtenues par les coefficients d'ajustement du modèle mentionné précédemment, nous pouvons déduire, de façon empirique, que la chute de tension dans les zones cathodiques et anodiques est d'environ 13 V, et qu'elle est proche de la valeur du potentiel de la décharge quelle que soit la pression pour un écartement inter-électrode de 0,5 mm (cf. figure 103).

Notons que cette valeur de 13 V est du même ordre de grandeur que celle estimée à partir des modèles sur la chute cathodique, sur la chute anodique et sur la chute dans la colonne positive de l'arc développés aux chapitres 3 et 4.

En effet, nous constatons, grâce au modèle décrit dans le chapitre 3, que la chute cathodique est de 10 V et que la chute anodique est de 3 V pour une température de surface cathodique de 4000 K, et anodique de 3000 K et à une température électronique proche de 10000 K qui estime que la colonne positive est proche de l'équilibre.

Dans ces conditions, nous pouvons estimer, grâce au modèle de la colonne positive de l'arc détaillé dans le chapitre 3, que la valeur de la chute de tension dans la colonne positive est très faible devant les valeurs des chutes cathodiques et anodiques.

En ce qui concerne l'azote, la valeur de la chute de tension dans les zones cathodiques et anodiques, obtenue à partir du modèle d'Ayrton généralisé et décrit précédemment, a une valeur d'environ 43 V (cf. tableau 17).

Nous pouvons conclure que le développement des modèles dans les chutes cathodiques, anodiques et dans la colonne positive nous permet de nous approcher du comportement physique de la décharge d'arc et d'estimer les conditions de fonctionnement de l'arc qui sont encore aujourd'hui difficilement accessibles en laboratoire.

Les résultats montrent que l'augmentation de la pression a peu ou aucune influence sur la chute de tension de la décharge lorsque l'écartement entre électrodes est inférieur à 1 mm. Ce phénomène a été observé dans une décharge contenant un gaz atomique et un gaz moléculaire.

Cet effet peut s'expliquer grâce aux résultats obtenus à partir des modèles décrits dans le chapitre 3 (zones voisines aux électrodes) et 4 (colonne positive de l'arc) de ce manuscrit.

Le premier modèle a montré d'une part que la pression a peu d'influence sur les chutes de tension mesurées dans les zones voisines des électrodes et d'autre part, il nous a permis d'obtenir un ordre de grandeur de leur épaisseur : ~0,3 mm à 10 MPa (cf. section 3.3.1, chapitre 3). Ceci nous permet de conclure que la chute de tension totale de l'arc est gouvernée par les chutes de tension au voisinage des électrodes.

Grâce au deuxième modèle, nous avons pu remarquer que la différence de potentiel dans la colonne positive de l'arc variait sensiblement pour des courants inférieurs à 1 A quelle que soit la pression (cf. chapitre 4). Nous pouvons en déduire que pour des écartements inférieurs au mm et quelle que soit la pression appliquée, le caractère hors équilibre de la décharge est régi par les zones cathodiques et anodiques.

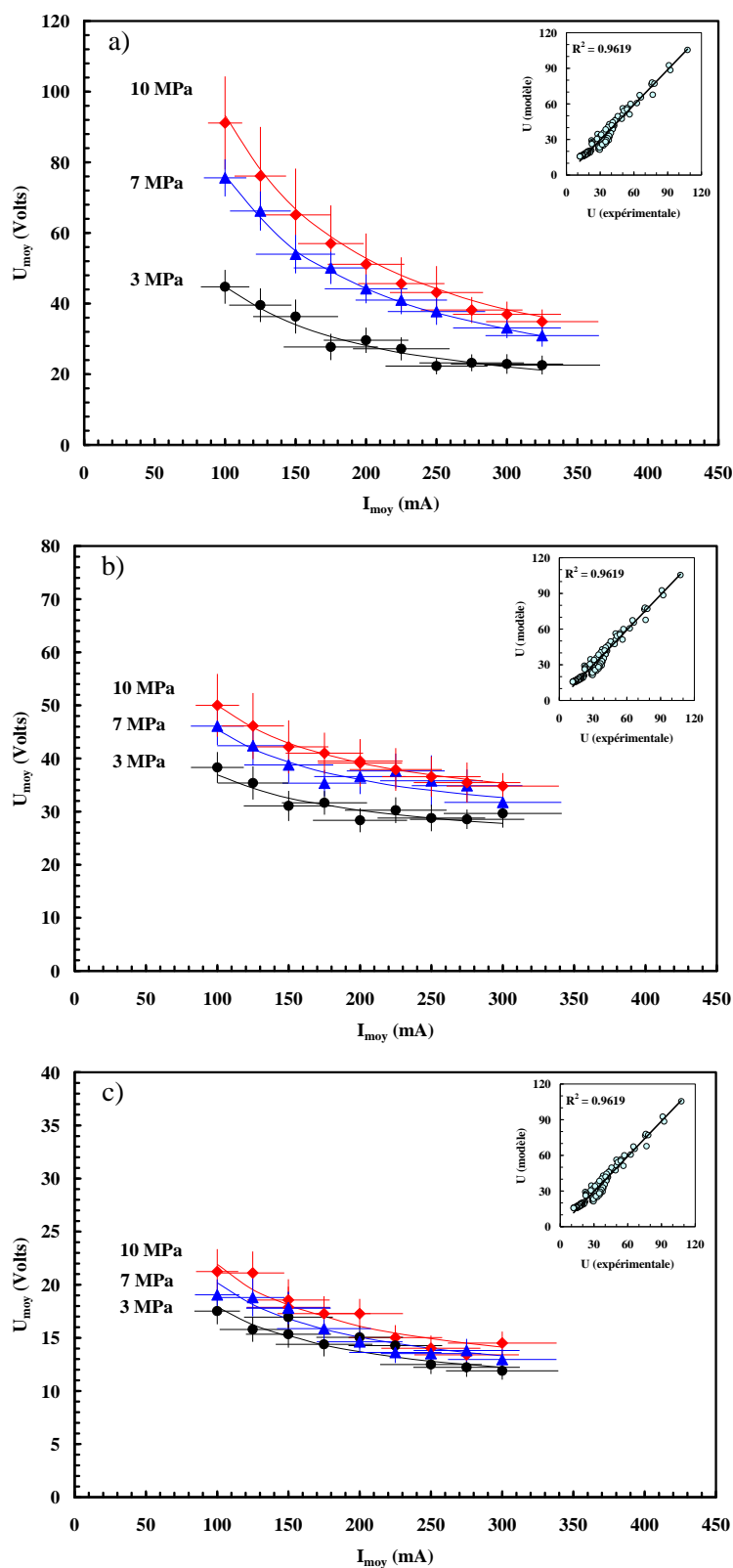


Figure 103. Caractéristique courant-tension d'une décharge dans l'argon pur. (a) 1,5 mm; (b) 1 mm; (c) 0,5 mm. Les lignes continues correspondent à l'ajustement de l'expression d'Ayrton généralisé.

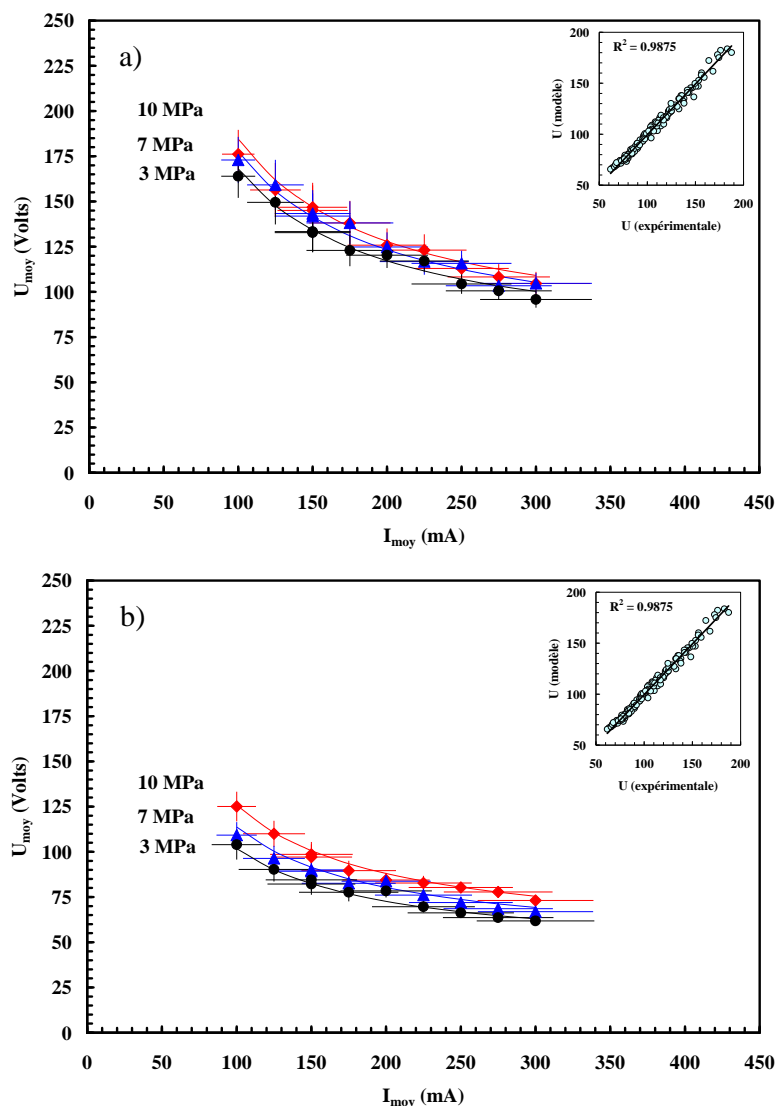


Figure 104. Caractéristique courant-tension d'une décharge dans l'azote pur. (a) 1 mm; (b) 0,5 mm. Les lignes continues correspondent à l'ajustement de l'expression d'Ayrton généralisée.

La figure 105 présente la variation de la puissance électrique en fonction de l'intensité de courant pour différentes valeurs de pression dans l'argon pur pour un écartement inter-électrode de 1,5 mm et l'alimentation électrique : « convertisseur à résonance ». Nous constatons que la puissance est une fonction croissante de la pression et de l'intensité de courant. A 12 MPa, la valeur de la puissance est maximale et varie entre 14 et 20 W. A plus basses pressions, la valeur de puissance varie entre 5 et 10 W.

La figure 106 présente la variation de la puissance électrique en fonction de l'intensité de courant pour différentes valeurs de pression dans l'azote pur pour un écartement inter-électrode de 1 mm et l'alimentation électrique : « convertisseur à résonance ». Tout comme dans le cas de l'argon pur, la puissance est une fonction croissante de la pression et de l'intensité de courant. A 12 MPa, la valeur de la puissance est maximale et varie entre 25 et 35 W. A plus basses pressions, la valeur de la puissance varie entre 15 et 20 W.

Dans cette section, nous avons interprété les courbes caractéristiques courant-tension d'une décharge dans un gaz monoatomique (Ar) et moléculaire (N_2) en fonction de la pression et de l'écartement inter-électrode. Nous avons réalisé par la suite un ajustement des courbes caractéristiques courant-tension, à partir du modèle empirique d'Ayrton généralisé présenté dans la section 6.3.2.2 et pour les gaz utilisés (Ar , N_2).

Pour l'ensemble des résultats, nous constatons que la tension aux bornes de la décharge augmente avec la pression, et l'écartement inter-électrode, quelle que soit la nature du gaz.

Nous observons que, quelle que soit la pression et le gaz utilisé, la stabilité de la décharge est favorisée pour de forts courants et de faibles écartements inter électrode. Nous constatons également que l'augmentation de la pression n'affecte pas l'allure des courbes courant-tension quel que soit la nature du gaz. On observe une pente négative de la caractéristique courant-tension ce qui confirme le caractère non thermique (régime hors équilibre) de la décharge.

Pour de faibles écartements inter-électrodes (< 1 mm), la variation de la pression augmente sensiblement la différence de potentiel aux bornes de la décharge. Nous avons expliqué ce phénomène par le fait que la chute de potentiel dans la colonne positive de l'arc est très petite (cf. chapitre 4) par rapport aux chutes de potentiel dans les zones cathodiques et anodiques (cf. chapitre 3) ; Zones qui sont sensiblement influencées par la pression : la chute de tension totale est gouvernée par les phénomènes au voisinage des électrodes.

Nous observons sur les figures 105 et 106 un bon ajustement des courbes caractéristiques courant-tension réalisé à partir du modèle empirique d'Ayrton généralisé et pour l'ensemble des gaz utilisés (Ar , N_2).

Par la suite, nous abordons et interprétons les résultats obtenus au laboratoire pour une décharge à haute pression et faible courant dans un mélange non réactif. Deux types de mélange Ar/N_2 et Ar/H_2 sont considérés.

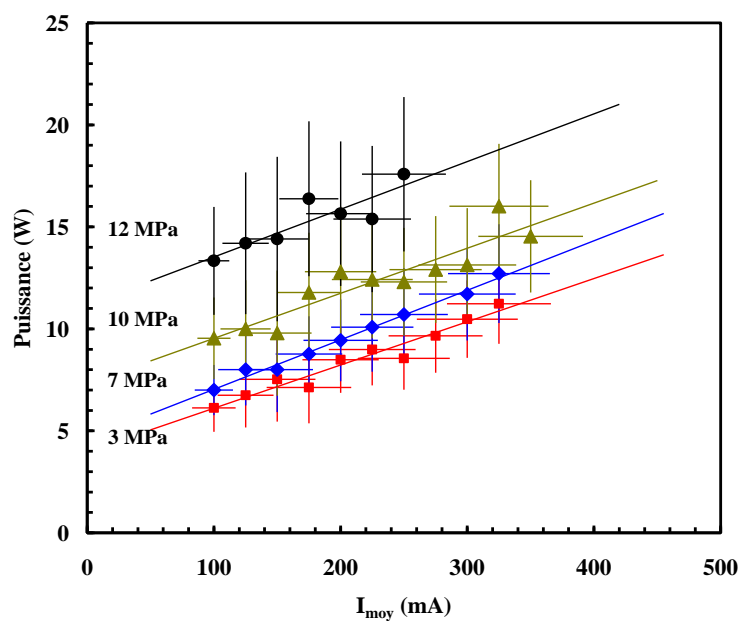


Figure 105. Variation de la puissance électrique en fonction de l'intensité de courant pour différentes valeurs de pression du gaz (Ar pur, 1,5 mm).

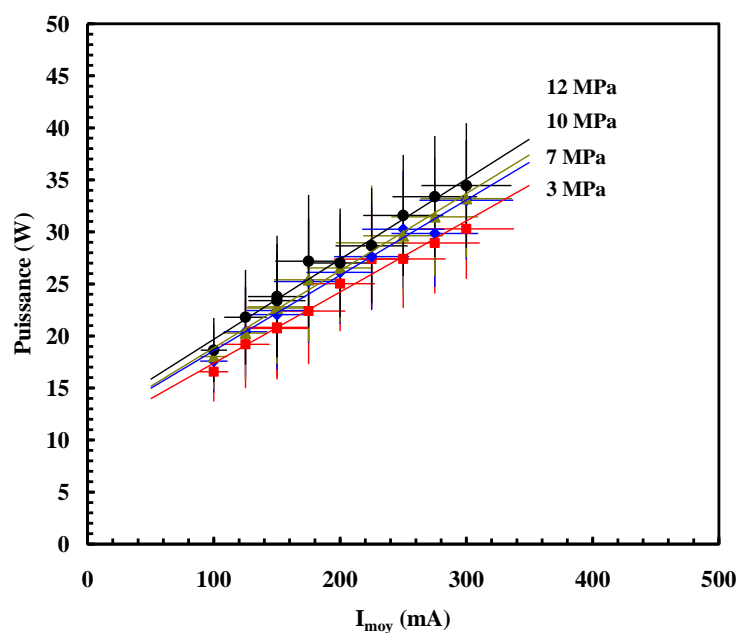


Figure 106. Variation de la puissance électrique en fonction de l'intensité de courant pour différentes valeurs de pression du gaz (azote pur, 1 mm).

Influence du mélange non-réactif

Mélange Ar/N₂

La figure 107 présente les courbes caractéristiques d'une décharge à 10 MPa pour différents mélanges Ar/N₂. Les essais ont été réalisés avec l'alimentation électrique : « convertisseur à résonance » pour deux écartements inter-électrodes : 0,5 et 1 mm.

Nous constatons que l'augmentation du ratio Ar/N₂ n'affecte pas l'allure des courbes courant-tension. Le caractère non thermique (régime hors équilibre) de la décharge, caractérisé par une pente négative (cf. section 1.2.3, chapitre 1), a été mis en évidence.

Nous remarquons que la stabilité de la décharge est favorisée par les forts courants ($I > 250$ mA) quel que soit le ratio stoechiométrique Ar/N₂ utilisé. Les fluctuations de la tension sont plus importantes lorsque la concentration d'azote prédomine le mélange. Pour un courant de 100 mA, les fluctuations sont comprises respectivement entre 15 V et 5 V dans l'azote pur et l'argon pur. Pour un courant de 300 mA, les fluctuations sont comprises respectivement entre 5 V et 1 V dans l'azote pur et dans l'argon pur.

Nous constatons, pour l'ensemble de résultats, le rôle d'abaisseur du potentiel électrique de l'argon dans le mélange. Ce phénomène est illustré sur la figure 108.

Mélange Ar/H₂

La figure 109 montre les courbes caractéristiques d'une décharge à 10 MPa pour plusieurs mélanges Ar/H₂. Les essais expérimentaux ont été réalisés avec l'alimentation électrique convertisseur à résonance et pour un écartement inter-électrodes de 0,5 mm.

Nous constatons que l'augmentation du ratio Ar/H₂ n'affecte pas l'allure des courbes courant-tension. Le caractère non thermique (régime hors équilibre) de la décharge est mis en évidence.

Nous remarquons que la stabilité de la décharge est favorisée par les courants élevés ($I > 200$ mA) quel que soit le ratio stoechiométrique Ar/H₂ utilisé.

Les fluctuations de la tension sont plus importantes lorsque la concentration d'hydrogène prédomine le mélange et lorsque le courant est faible. Des fluctuations de l'ordre de 8 V sont observées pour des courants de 100 mA.

La figure 110 présente l'influence de la pression sur la tension aux bornes de la décharge pour différents ratios stoechiométriques H₂/Ar. Les essais expérimentaux ont été réalisés avec l'alimentation électrique convertisseur à résonance, pour un écartement inter-électrodes de 0,5 mm et un courant constant de 300 mA. Chaque point représente une valeur expérimentale tandis que les lignes discontinues représentent la tendance du comportement de la tension.

Nous constatons la valeur croissante de la tension de la décharge en fonction de l'augmentation de la pression et de la fraction d'hydrogène dans le mélange. Pour des

pressions inférieures à 5 MPa et des ratios H_2/Ar supérieurs à 1, nous observons que la décharge est très instable.

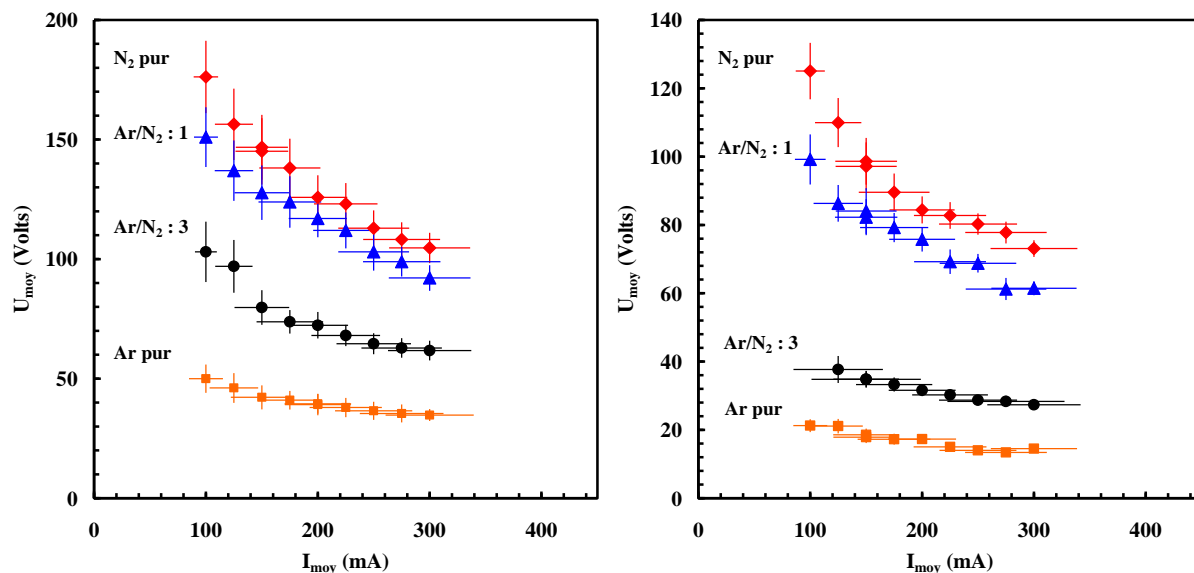


Figure 107. Caractéristique courant-tension d'une décharge dans un mélange Ar/N_2 en fonction du ratio stoechiométrique pour une pression de 10 MPa. A gauche, 1 mm; A droite 0,5 mm.

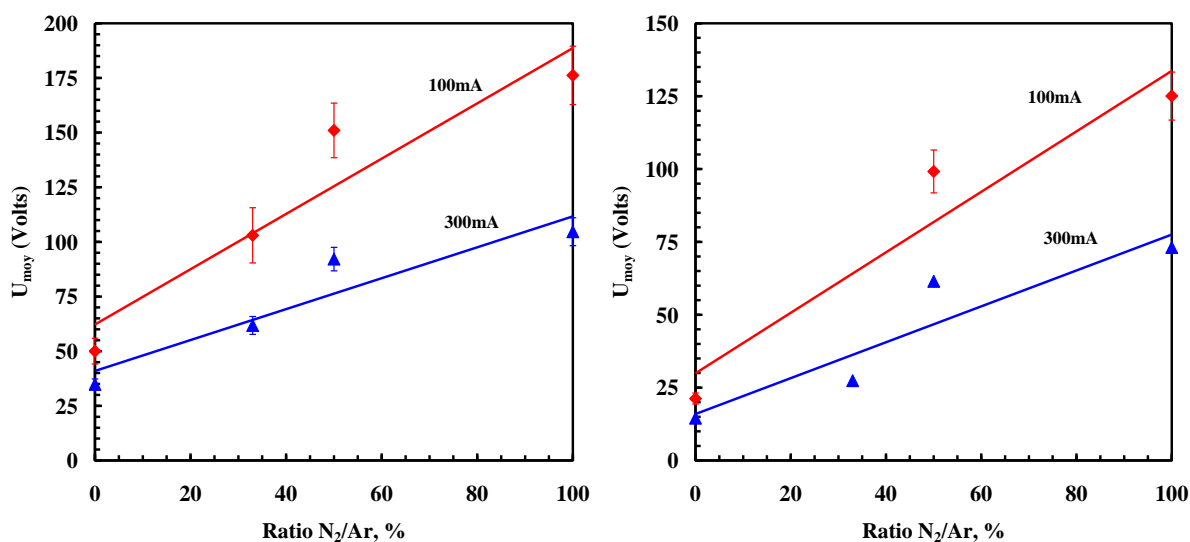


Figure 108. Variation de la tension d'une décharge dans un mélange N_2 / Ar en fonction du ratio stoechiométrique pour une pression de 10 MPa. A gauche, 1 mm; A droite 0,5 mm.

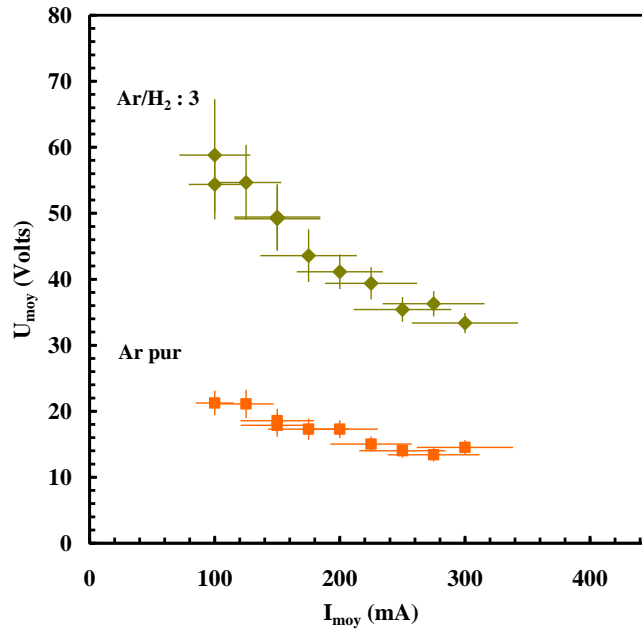


Figure 109. Caractéristique courant-tension d'une décharge dans un mélange Ar/H_2 (10 MPa, 0,5 mm) en fonction du ratio stœchiométrique.

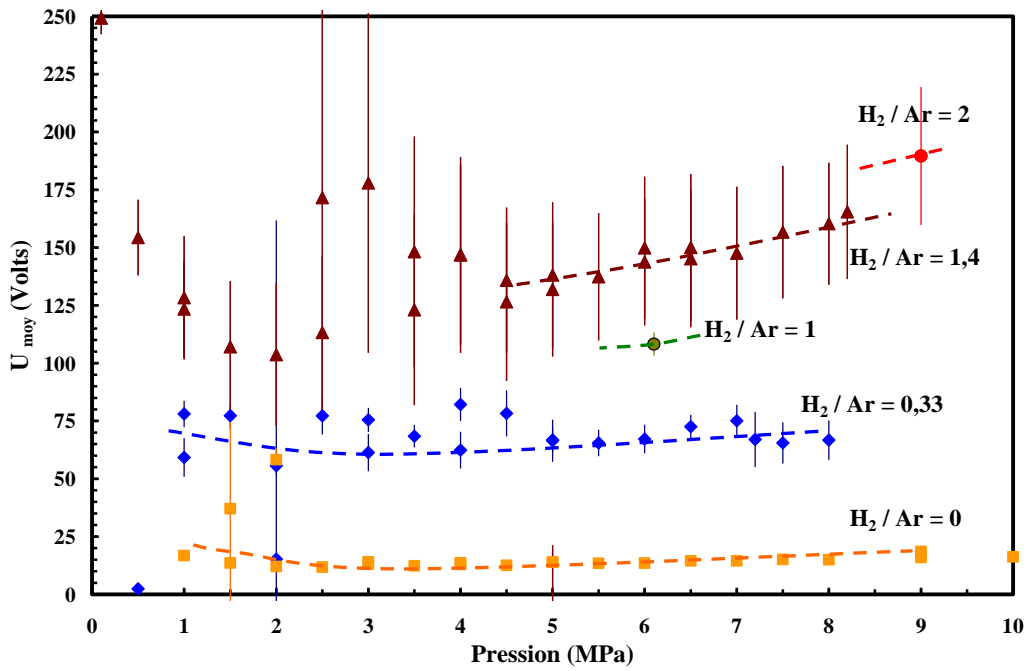


Figure 110. Variation de la tension aux bornes de la décharge en fonction de la pression sous l'influence du ratio stœchiométrique H_2/Ar (0,5 mm, 300 mA).

La figure 111 présente l'évolution temporelle de la tension aux bornes de la décharge pour deux valeurs de pression de 2 et 8 MPa et un ratio stœchiométrique H_2/Ar de 1,4. Nous observons que les fluctuations de la valeur de la tension sont plus régulières et moins importantes à haute pression. La décharge est donc plus stable à haute pression.

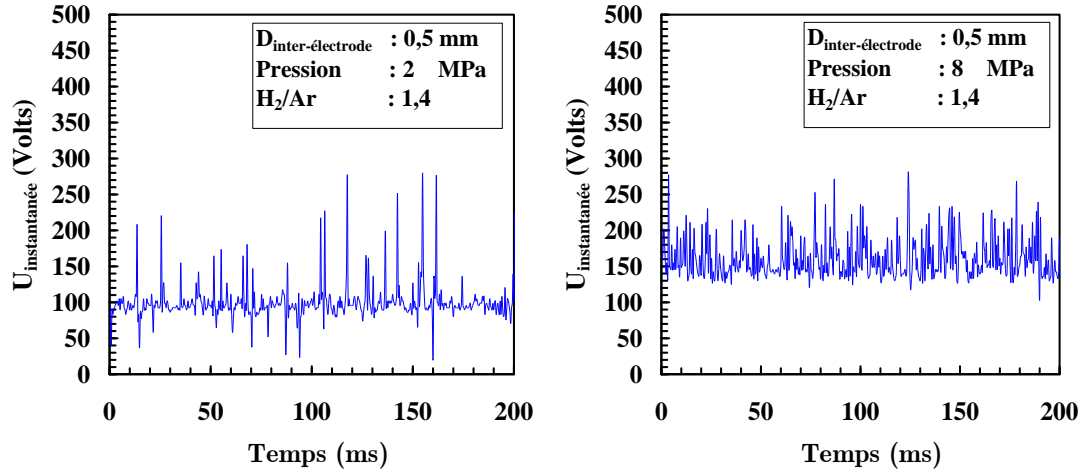


Figure 111. Evolution temporelle de la tension aux bornes de la décharge pour un ratio H_2 / Ar de 1,4 pour deux valeurs de pression (0,5 mm, 250 mA).

La figure 112 illustre l'évolution de la tension de la décharge en fonction du ratio stoechiométrique normalisé par la valeur maximale du nombre de moles d'hydrogène ($H_2/Ar = 2$) aux mêmes conditions opératoires que celles relatives à la figure précédente. Remarquons qu'à courant constant, la tension de la décharge est quasiment proportionnelle au ratio du mélange. Nous atteignons une puissance maximale d'environ 57 W pour un mélange $H_2/Ar = 2$ et minimale de 7 W pour l'argon pur. L'étude du mélange H_2/Ar en fonction de la pression et du ratio stoechiométrique nous permet de conclure que la stabilité de la décharge est une fonction décroissante de la fraction d'hydrogène.

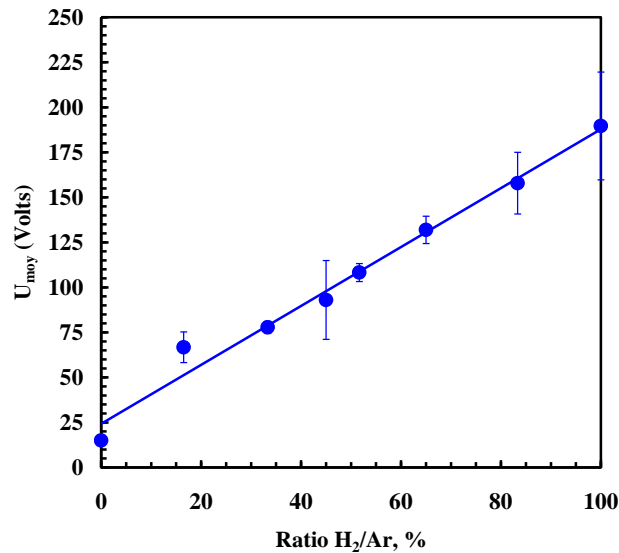


Figure 112. Variation de la tension de la décharge en fonction du ratio stoechiométrique H_2/Ar (0,5 mm, 300 mA, 10 MPa).

6.3.2 Milieu Réactif H_2/CO

Cette section s'intéresse tout d'abord au comportement électrique de la décharge d'arc en milieu réactif de type H_2/CO (gaz de synthèse). Nous abordons ensuite l'analyse chimique de la faisabilité de conversion du mélange de gaz réactif en hydrocarbures.

Nous définissons nos conditions d'étude entre une pression de 0,1 – 30 MPa et avec une intensité de courant se situant entre 100 – 300 mA. Dans toutes les expériences, le temps d'allumage de la décharge a été fixé entre 1 et 4 min.

Toutes ces expériences ont été réalisées avec l'alimentation électrique « Hacheur-Dévolteur » et avec un ratio stoechiométrique H_2/CO égal à 1. Rappelons que, d'après l'étude thermodynamique réalisée dans le chapitre 2 (cf. section 2.2.4.2), pour ce ratio stoechiométrique, l'augmentation de la pression favorise la sélectivité en hydrocarbures légers de type C_{2+} , en dépit de la sélectivité en méthane.

6.3.2.1 Analyse électrique

La figure 113 présente les résultats obtenus sur les variations de la tension, du courant de la décharge et de la température du gaz en fonction de la pression dans un mélange réactif de type H_2/CO . Ces essais expérimentaux ont été réalisés avec un écartement inter-électrode de 1 mm et une intensité de courant de 100 mA.

Nous observons que la puissance maximale de la décharge est de ~40 W à 0,3 MPa et de ~60 W à 1 MPa. En effet, cette variation à haute pression de la puissance injectée augmente la température à l'intérieur de la chambre réactionnelle jusqu'à 425 K. Dans ces conditions (1 MPa et 425 K), nous savons théoriquement que les hydrocarbures majoritaires seront le méthane puis les espèces de type C_{2+} (cf. section 2.2.4.2, chapitre 2).

Nous nous sommes intéressés par la suite au comportement électrique de la décharge. La figure 114 illustre l'évolution temporelle de la tension et du courant électrique d'une décharge dans un mélange réactif de type H_2/CO à 1 MPa. Dans cette étude nous avons utilisé un écartement inter-électrode de 1,5 mm et un courant de consigne initial de 200 mA.

Nous pouvons constater que la décharge d'arc se trouve en régime continu et qu'elle est très stable. Dans ces conditions, nous obtenons une puissance moyenne de 60 W, correspondant à une température proche de 450 K.

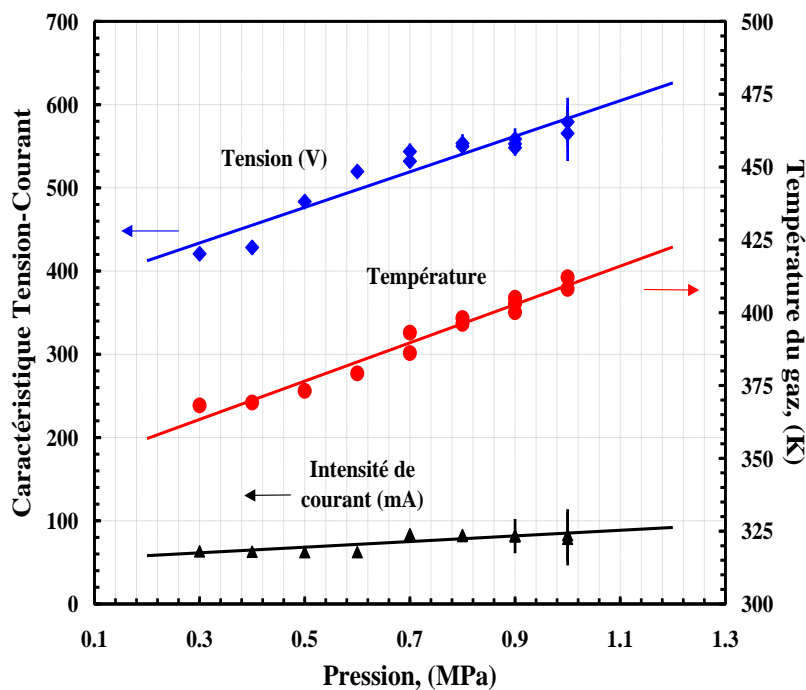


Figure 113. Evolution de la tension et de la température du gaz en fonction de la pression dans un mélange $H_2/CO = 1$. (Alimentation électrique : Hacheur-Dévolteur, écartement inter-électrode : 1 mm, courant : 100 mA)

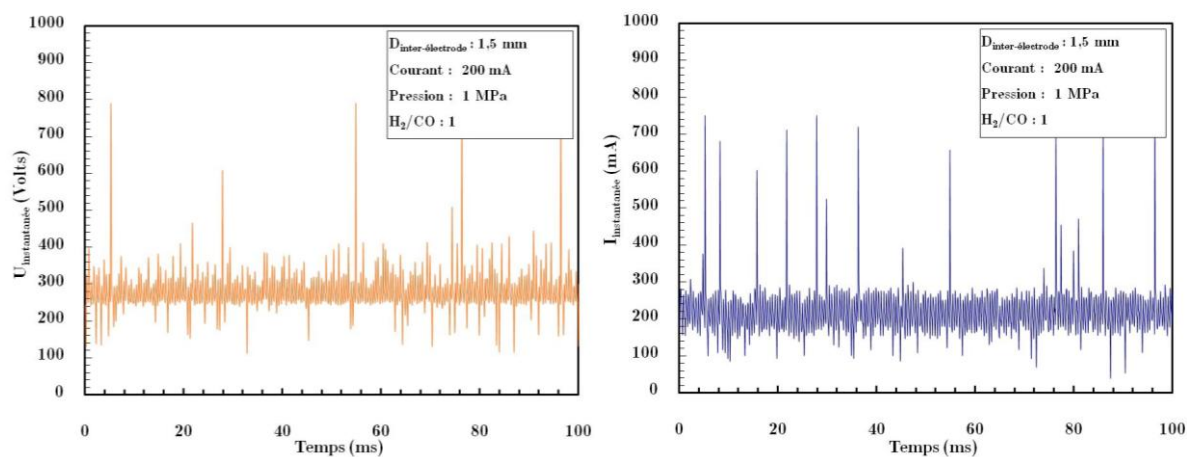


Figure 114. Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) entre les bornes de la décharge pour une pression de 1 MPa dans un mélange $H_2/CO = 1$. (Alimentation électrique : Hacheur-Dévolteur, écartement inter-électrode : 1,5 mm, courant : 200 mA)

Dans ce qui suit, nous abordons l'analyse chimique des produits issus du réacteur par chromatographie en phase gazeuse, technique qui a été détaillée dans la section 6.2.4.2.

6.3.2.2 Analyse chimique

Les conditions de l'étude sont : un mélange de ratio stoechiométrique $H_2/CO = 1$, une intensité de courant de 150 mA et un écartement inter-électrodes de 1,5 mm. Ces essais expérimentaux ont été réalisés avec l'alimentation électrique « Hacheur-Dévolteur ».

Dans ces conditions nous avons pu amorcer la décharge jusqu'à une pression de 0,3 MPa. Au delà, l'amorçage s'est avéré impossible car la tension de claquage est supérieure à celle que peut fournir l'alimentation électrique.

En fin d'expérience, les gaz issus du réacteur ont été prélevés et acheminés vers le chromatographe (cf. 6.2.4.2).

Les figures 115, 116 et 117 présentent les chromatogrammes en phase gazeuse des produits générés respectivement à 0,3, 1 et 3 MPa.

La durée des expériences (ou temps de séjour du gaz) était de 4 min pour une pression de 0,3 et 3 MPa, tandis que celle de l'expérience à 1 MPa était d'une minute.

Nous avons pu mesurer une température maximale du gaz dans la chambre réactionnelle de ~350 K à 0,3 MPa, ~400 K à 1 MPa et ~450 K à 3 MPa.

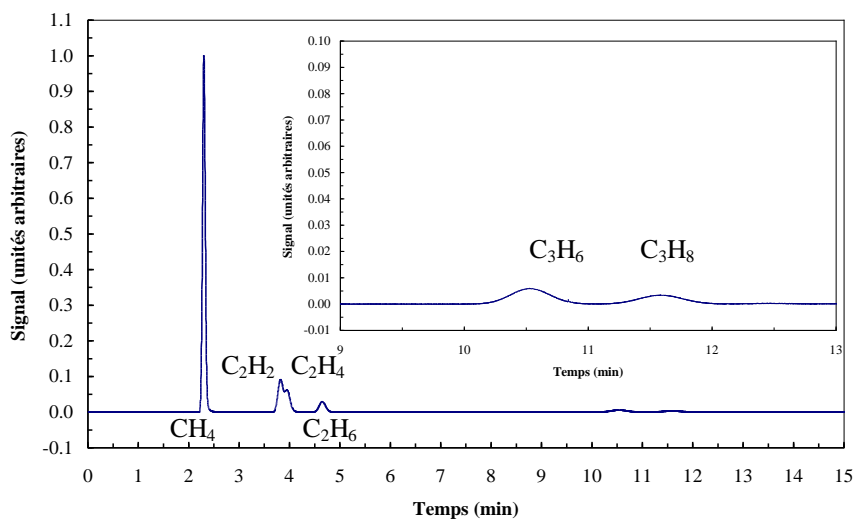
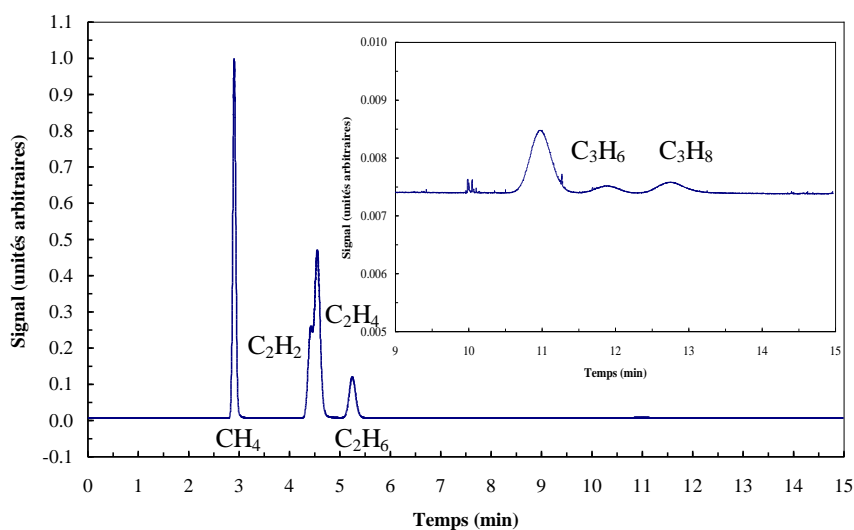
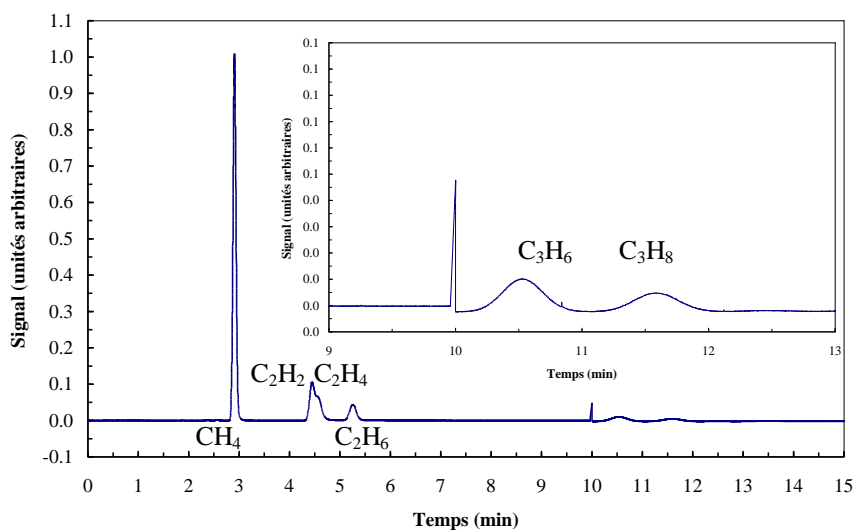
Dans ces conditions, nous avons réalisé l'analyse chimique des produits hydrocarbonés par CPG. Cette analyse confirme la synthèse des hydrocarbures légers à l'état gazeux, C_1 (méthane), C_2 (acétylène, éthylène, éthane) et C_3 (propène, propane), et celle d'hydrocarbures non identifiés par étalonnage. Rappelons que le temps de rétention du chromatographe avait été fixé à 15 minutes et une température de four de 130 °C, ce qui limite la détection des familles d'hydrocarbures C_4 (cf. section 5.2.4.2, chapitre 5).

Si nous comparons les résultats présentés par les chromatogrammes illustrés dans les figures 115 et 117, nous pouvons remarquer que l'augmentation de la pression favorise la conversion d'hydrocarbures plus lourds C_{3+} .

Nous constatons sur la figure 116, que, pour un temps de décharge de 1 minute, la fraction relative d'hydrocarbures C_2 est supérieure à celle obtenue pour des temps de décharge de 4 minutes.

Sur la figure 118 nous présentons l'évolution des hydrocarbures en fonction de la pression. La figure 118-*a*, est relative au méthane ; la figure 118-*b* aux hydrocarbures supérieurs.

Nous pouvons remarquer que lorsque la pression augmente, la sélectivité en méthane diminue. Ce phénomène favorise la production d'hydrocarbures plus lourds tels que le propane. Nous constatons également que l'augmentation de la pression ne favorise pas la sélectivité en éthane ou éthylène.

Figure 115. Analyse CPG. Mélange initial $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, 0,3 MPa, 150 mA, 1,5 mm.Figure 116. Analyse CPG. Mélange initial $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, 1 MPa, 150 mA, 1,5 mm.Figure 117. Analyse CPG. Mélange initial $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, 3 MPa, 150 mA, 1,5 mm.

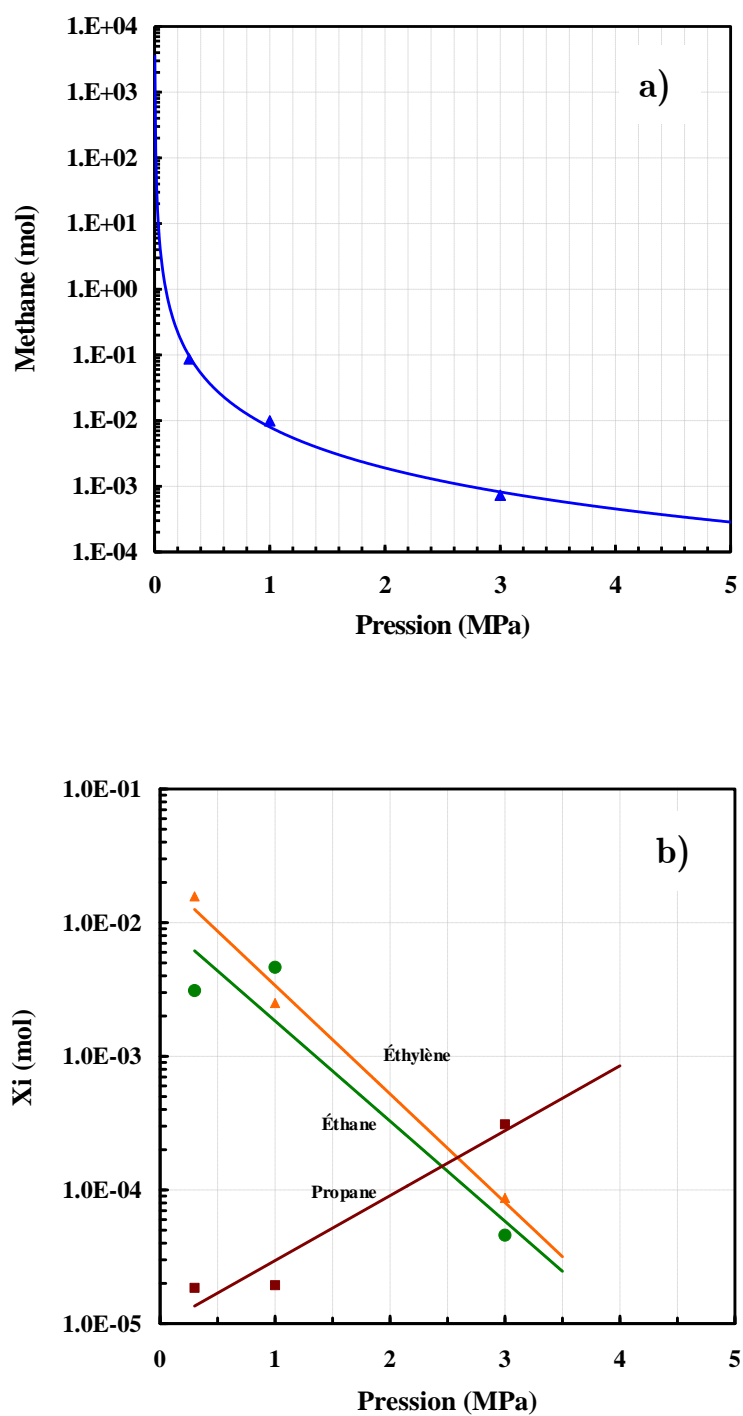


Figure 118. Evolution des hydrocarbures en fonction de la pression. Mélange initial $H_2/CO = 1$, 3 MPa, 150 mA, 1,5 mm.

6.4 Conclusions

Ce chapitre de thèse a été consacré à l'étude, à l'échelle du laboratoire, du comportement physico-chimique d'une décharge électrique à haute pression ($P \gg 1$ atm) et à faible courant ($I < 1$ A) dans des différents gaz non-réactifs puis réactifs.

Nous avons tout d'abord procédé à la description du dispositif expérimental développé au CEP. Un réacteur « batch » a été conçu pour travailler à très haute pression et être capable d'amorcer une décharge continue dans une configuration d'électrodes de type « pointe-pointe ».

Les conditions opératoires adoptées, pour l'ensemble des expériences, sont : une plage de pression allant de 0,1 MPa à 15 MPa, un courant variant entre 0,1 A et 0,35 A et une distance inter-électrode de 0,5, 1 et 1,5 mm.

Dans un milieu non-réactif, nous nous sommes intéressés particulièrement au comportement électrique de l'arc sous l'influence de la pression et de la nature du gaz. Pour ce faire, nous avons étudié des gaz atomiques (Ar), moléculaires (N_2 , H_2) puis différents mélanges Ar/N_2 , Ar/H_2 .

Cette étude nous a permis de montrer que l'allure des courbes décrivant le caractère non thermique de la décharge d'arc n'était pas affectée ni par l'augmentation de la pression, ni par la variation de l'écartement inter-électrode. Notons que cette remarque s'applique aux cas non-réactif et réactif. Nous avons constaté que l'augmentation du courant et de la pression favorisait la stabilité de la décharge.

Nous avons pu constater que pour des écartements inter-électrodes inférieurs à 1 mm, la variation de la chute de tension varie peu en fonction de la pression. En effet, pour de faibles écartements, la chute de potentiel dans la colonne positive d'arc est très petite devant les chutes de potentiel cathodiques et anodiques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 de ce manuscrit, ces dernières varient faiblement avec l'augmentation de la pression. Il est donc possible que la différence de potentiel mesurée soit uniquement due aux chutes cathodiques et anodiques.

Nous avons constaté, de plus, que dans un mélange non réactif, l'argon jouait le rôle d'abaisseur de potentiel électrique.

Dans le cas réactif, nous nous sommes d'abord intéressés à l'analyse du comportement électrique de la décharge puis nous avons abordé, plus particulièrement, l'analyse chimique des produits issus du réacteur.

Nous avons pu constater que la puissance injectée dans la décharge était une fonction croissante de la pression. A haute pression, la puissance injectée augmente la température à l'intérieur de la chambre réactionnelle jusqu'à ~ 450 K, condition favorable pour la production d'hydrocarbures tels le méthane et les espèces de type C_{2+} .

Le caractère stable de la décharge d'arc continu a été observé.

L'étude qualitative et quantitative de la composition chimique a été réalisée avec un mélange de ratio stœchiométrique $H_2/CO = 1$, une intensité de courant de 150 mA et un écartement inter-électrodes de 1,5 mm. Ces essais expérimentaux ont été réalisés avec une alimentation électrique de type « Hacheur-Dévolteur ». Dans ces conditions nous avons pu amorcer la décharge jusqu'à une pression de 0,3 MPa. Au delà, l'amorçage s'est avéré impossible, la tension de claquage étant supérieure à celle que peut fournir l'alimentation électrique. Cette analyse a confirmé la faisabilité de synthèse d'hydrocarbures légers à l'état gazeux, C_1 (méthane), C_2 (acétylène, éthylène, éthane) et C_3 (propène, propane), et celle d'autres hydrocarbures non encore identifiés par étalonnage.

Nous avons pu constater que l'augmentation de la pression et de la durée de la décharge favorisaient la conversion d'hydrocarbures plus lourds : C_{3+} au détriment d'hydrocarbures de type C_1 et C_2 .

Bien que ces résultats, limités par la technologie du dispositif, soient encore très préliminaires et ne permettent pas de dégager des conclusions définitives, ils sont très encourageants pour la suite de ces recherches. Toutefois, de nombreux travaux et améliorations restent encore à faire. Parmi les nombreux développements technologiques et perspectives de ce travail, nous pouvons citer :

- Le réglage de la distance inter-électrode : ce système permettra l'amorçage de la décharge par contact et le réglage de l'écartement inter-électrode en cours de fonctionnement avec une grande précision ;
- La visualisation de la chambre réactionnelle : ce système permettra d'une part la visualisation de la décharge et de la distance inter-électrode. Il permettra également, l'analyse du plasma par spectroscopie d'émission;
- Analyse chimique plus poussée : ce système permettra l'analyse de produits gazeux hydrocarbonés plus lourds ainsi éventuellement que l'analyse de produits liquides ;
- Le contrôle de la température : un système permettant le contrôle de la température dans la chambre réactionnelle pourrait permettre un meilleur contrôle des réactions ;
- La montée en pression : un système permettant une montée en pression graduelle devrait permettre d'une part de favoriser la stabilité de la décharge, d'autre part de réaliser un contrôle plus précis de la concentration initiale dans le cas de mélanges.

Références

- [143] Hassouni K., Massines F., Pouvesle J.-M., “Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques”, publications de l’Université de Saint Etienne, 2004.
- [144] Segui Y., “Diélectriques, courants de conduction”, Techniques de l’ingénieur, D2301-5.
- [145] Club E.D.F, “L’arc électrique et ses applications”, éditions du CNRS, 1984.
- [146] Pointu A.-M., Perrin J., et Jolly J., “Plasmas froids de décharge”, Techniques de l’ingénieur, D-2830.
- [147] Rollier J.-D., “Etude théorique et expérimentale du reformage d’essence assiste par plasma hors équilibre”, Thèse de doctorat, ENSMP, 2006.
- [148] Moreno M., “Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre”, Thèse de doctorat, ENSMP, 2006.
- [149] Goupy J., “Introduction aux plans d’expériences”, seconde édition, Dunod, 2001.
- [150] Dagnelie P., “Principes d’expérimentation : planification des expériences et analyse des leurs résultats”, les presses agronomiques de Gembloux, 2003.
- [151] Ayrton H., “The Electric Arc”, The Electrician Printing and Publishing Company, London, 1902.
- [152] Roth J. R., “Industrial plasma engineering”, vol. 1 : Principles, 1995

Conclusion et perspectives

Conclusion

Les travaux développés dans le cadre de cette thèse concernent l'étude théorique et expérimentale de décharges électriques de type « pointe-pointe » à très haute pression et faible courant à travers une analyse paramétrique (pression, écartement inter électrode, géométrie des électrodes, courant électrique, nature du gaz plasmagène) dans une perspective d'applications pour la synthèse chimique d'hydrocarbures.

La première partie de cette thèse présente un état de l'art des plasmas et décharges à haute pression et faible courant. Cette étude nous a permis de constater que peu de travaux ont été consacrés à l'étude de décharges correspondant à nos conditions d'étude ($P \gg 0,1$ MPa, $I < 1$ A). Parallèlement, cette étude nous a permis d'identifier les principales conditions opératoires qui sont aujourd'hui utilisées dans les procédés industriels de conversion *gas to liquid* (synthèse *FT* et *MeOH*) et qui ont servi de base pour les essais expérimentaux.

La deuxième partie cette thèse est consacrée à l'étude théorique du comportement de la décharge et de l'écoulement. Un modèle de calcul de la composition, propriétés thermodynamiques et coefficients de transport d'un plasma à deux températures et à haute pression (éloignement de l'état parfait) a été développé. Trois aspects complémentaires ont ainsi été abordés.

Le premier concerne la modélisation des phénomènes physiques au voisinage des électrodes (zones cathodique et anodique). Ce modèle nous a permis d'une part d'étudier l'influence des paramètres (P , T_e , T_h , T_w) sur les chutes de potentiel au voisinage des électrodes, et d'autre part d'expliquer, de façon théorique, les résultats expérimentaux obtenus en laboratoire. Cette étude nous a notamment permis de montrer la faible influence de la pression sur les chutes de potentiel au voisinage des électrodes.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la modélisation magnétohydrodynamique à l'intérieur d'une chambre réactionnelle en conditions non réactives, à travers l'influence de l'écoulement sur le comportement et la stabilité de la décharge d'arc. Nous avons montré que la géométrie des électrodes jouait un rôle important vis à vis de l'écoulement et de la stabilité de la décharge. Parmi les géométries envisagées, la géométrie de type plan (anode) – cône (cathode) est apparue particulièrement adaptée à

notre cas. Nous avons constaté que le rayon de l'arc était plus petit dans une géométrie cathode conique (entre 0,5 et 0,6 mm) que dans le cas d'une géométrie cathode plane ($\sim 0,65$ mm) et qu'il était également plus petit à hautes pressions (sa valeur varie respectivement entre 0,65 et 0,6 mm à 0,1 et 10 MPa). Nous avons montré que l'influence des forces électromagnétiques à haute pression et faibles courants, était négligeable : le comportement fluide étant alors essentiellement gouverné par les forces de pesanteur (notons que ce n'est plus le cas pour des courants supérieurs à 1,5 A). La qualité du mélange a été évaluée à partir de la taille des cellules de recirculation, ce qui nous a permis d'observer que le mélange à haute pression était défavorisé par rapport à la pression atmosphérique. Nous avons enfin montré que le modèle utilisé était peu sensible aux variations de température à la surface des électrodes.

Le troisième aspect de l'étude théorique a été consacré à la modélisation numérique de la colonne positive de l'arc à partir d'un modèle à deux températures. Nous avons évalué ici le caractère non-thermique de la décharge à l'intérieur de la colonne positive de l'arc. Le modèle a montré que la chute de tension dans la colonne positive de l'arc augmente très faiblement lorsque la pression augmente pour des courants inférieurs à 1 A. Nous avons également montré l'influence décroissante de la pression sur le rayon de la décharge : celui-ci varie entre $\sim 0,7$ mm à 0,1 MPa et $\sim 0,5$ mm à 10 MPa. Des valeurs du même ordre de grandeurs ont été obtenues dans la partie consacrée à l'écoulement (cf. chapitre 5).

La troisième partie de la thèse a été consacrée à l'étude expérimentale du comportement de la décharge d'arc. Pour ce faire, nous avons développé un dispositif de laboratoire fonctionnant en « batch » conçu pour travailler à très haute pression et pour être capables d'amorcer une décharge continue dans une configuration d'électrodes de type « pointe-pointe ».

Ce dispositif nous a permis d'une part d'analyser le comportement physique de la décharge d'arc dans un milieu non réactif (Ar , N_2 , H_2) à haute pression et à faible courant ; d'autre part, d'évaluer la faisabilité de synthèse d'hydrocarbures à haute pression en conditions réactives ($CO-H_2$).

Les conditions opératoires qui ont été adoptées, pour l'ensemble des expériences, sont : une plage de pression allant de 0,1 MPa à 15 MPa, un courant variant entre 0,1 A et 0,35 A et une distance inter-électrode de 0,5, 1 et 1,5 mm.

Dans le cas *non-réactif*, nous nous sommes intéressés particulièrement au comportement électrique de l'arc sous l'influence de la pression et de la nature du gaz. Cette étude nous a permis de montrer que l'allure des courbes décrivant le caractère non thermique de la décharge d'arc n'était pas affectée ni par l'augmentation de la pression, ni par la variation de l'écartement inter-électrode. Notons que cette remarque s'applique aux cas non-réactif et réactif. Nous avons constaté que l'augmentation du courant et de la pression favorisait la

stabilité de la décharge. Pour des écartements inter-électrodes inférieurs à 1 mm, la variation de la chute de tension variait peu en fonction de la pression : chute de potentiel dans la colonne positive d'arc très petite devant les chutes de potentiel cathodiques et anodiques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 de ce manuscrit, ces dernières varient faiblement avec l'augmentation de la pression. Il est donc vraisemblable que la différence de potentiel mesurée soit essentiellement due aux chutes cathodiques et anodiques. Nous avons constaté que, dans un mélange non réactif, l'argon jouait le rôle d'abaisseur de potentiel électrique.

Dans le cas *réactif*, nous nous sommes d'abord intéressés à l'analyse du comportement électrique de la décharge puis nous avons abordé, plus particulièrement, l'analyse chimique des produits issus du réacteur. Le caractère stable de la décharge d'arc continu a été observé. Nous avons constaté l'influence croissante de la pression sur la puissance de la décharge. A haute pression, la puissance injectée permet d'élever la température à l'intérieur de la chambre réactionnelle jusqu'à ~450 K, condition favorable pour la production d'hydrocarbures tels le méthane et les espèces de type C_{2+} .

L'étude qualitative et quantitative de la composition chimique a été réalisée avec un mélange de ratio stœchiométrique $H_2/CO = 1$, une intensité de courant de 150 mA et un écartement inter-électrodes de 1,5 mm. Ces essais expérimentaux ont été réalisés avec une alimentation électrique de type « Hacheur-Dévolteur ». Dans ces conditions nous avons pu amorcer la décharge jusqu'à une pression de 0,3 MPa. Au delà, l'amorçage s'est avéré impossible, la tension de claquage étant supérieure à celle que peut fournir l'alimentation électrique. Cette analyse a confirmé la faisabilité de synthèse d'hydrocarbures légers à l'état gazeux, C_1 (méthane), C_2 (acétylène, éthylène, éthane) et C_3 (propène, propane), et celle d'autres hydrocarbures non encore identifiés par étalonnage.

Nous avons pu constater que l'augmentation de la pression et de la durée de la décharge favorisaient la conversion d'hydrocarbures plus lourds C_{3+} au détriment d'hydrocarbures légers : C_1 et C_2 .

Bien que ces résultats, limités par la technologie du dispositif, soient encore très préliminaires et ne permettent pas de dégager des conclusions définitives, ils sont très encourageants pour la suite de ces recherches. Toutefois, de nombreux travaux et améliorations restent encore à faire.

Perspectives

Sur un plan théorique, les modèles que nous avons développés dans ce chapitre nous permettent d'expliquer certains phénomènes obtenus en laboratoire (distribution du potentiel et de la température, régime de la décharge...). Les futurs travaux devront concerner :

- L'étude de la composition des gaz plus complexes ou mélanges. En effet, les données nécessaires pour le calcul de ces types de composition restent relativement rares dans la littérature ;
- L'approfondissement des phénomènes aux électrodes notamment des transferts d'énergie ;
- Le couplage du modèle fluide avec le modèle de la colonne positive de l'arc devrait permettre d'étudier l'influence de l'écoulement sur le comportement électrique de la colonne ;
- L'étude du comportement d'un gaz poly-atomique et des mélanges plus complexes (réactifs).

Sur un plan expérimental, la réalisation des tests s'est heurtée à des difficultés d'amorçage de la décharge à haute pression, de la précision de la mesure de l'écartement inter-électrode, de la visualisation de la chambre et de l'arc, de la montée graduelle en pression, du contrôle de la température dans la chambre réactionnelle limitant le contrôle de la réaction, et de l'analyse chimique aujourd'hui limitée aux espèces C_4 . Parmi les nombreux développements technologiques, une attention particulière devra donc être portée sur :

- Le réglage continu de la distance inter-électrode : ce système permettra l'amorçage de la décharge par contact et le réglage de l'écartement inter-électrode en cours de fonctionnement avec une grande précision ;
- La visualisation de la chambre réactionnelle : ce système permettra d'une part la visualisation de la décharge et de la distance inter-électrode. Il permettra également, l'analyse du plasma par spectroscopie d'émission ;
- La montée en pression : un système permettant une montée en pression graduelle devrait permettre d'une part de favoriser la stabilité de la décharge, d'autre part de réaliser un contrôle plus précis de la concentration initiale dans le cas de mélanges ;
- Le contrôle de la température : un système permettant le contrôle de la température dans la chambre réactionnelle devrait permettre un meilleur contrôle des réactions.

Liste de figures

Figure 1. Diagramme montrant le plasma comme système de conversion d'énergie et les applications associées [1].	6
Figure 2. Caractéristique tension-courant pour différents régimes continus capacitifs [10].	8
Figure 3. Avalanche électronique	10
Figure 4. Répartition du potentiel entre les électrodes [2].	11
Figure 5. Types de configuration des électrodes dans la décharge couronne [12].	12
Figure 6. Configurations typiques de décharges DBD [10].	12
Figure 7. Configuration d'une décharge à arc glissant [13].	13
Figure 8. Configuration d'une décharge à arc libre. A gauche, une configuration pointe plane-plane, à droite une configuration pointe conique-conique.	13
Figure 9. Caractéristique courant-tension d'un arc à 1 atm et à l'air entre deux électrodes en graphite. Valeurs expérimentales reportés par Ayrton [1].	15
Figure 10. Courbes de Paschen pour Air, H, Ar, Ne, He, N. [19].	16
Figure 11. Valeurs théoriques et expérimentales de la tension de claquage pour différents gaz ($d = 0,5$ mm). [20].	18
Figure 12. Loi de proportionnalité de la loi de Paschen pour l'argon $A = 24,400$; $B = 6,530$. [24].	18
Figure 13. Représentation schématique du domaine d'utilisation des décharges dans l'industrie et la recherche.	24
Figure 14. Variation de l'enthalpie de la réaction (à gauche) et l'énergie libre (à droite) en fonction de la température. [35][36].	27
Figure 15. Les mécanismes réactionnels de la synthèse FT [36].	28
Figure 16. Evolution de l'enthalpie de la réaction du méthanol en fonction de la température (à gauche) et de la pression (à droite).	30
Figure 17. Evolution de la composition d'une décharge d'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression ($T_e/T_g = 1$).	50
Figure 18. Evolution de la composition d'une décharge d'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du rapport T_e/T_g (0,1 MPa).	50
Figure 19. Evolution de la composition d'une décharge d'hydrogène pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression ($T_e/T_g = 1$).	51
Figure 20. Evolution de la composition d'une décharge d'hydrogène pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du rapport T_e/T_g (0,1 MPa).	51
Figure 21. Evolution de la composition d'un mélange Ar/H ₂ en 3 : 1 en fonction de la température électronique ($T_e/T_g = 1$) pour différentes valeurs de pression : à gauche, 0,1 MPa ; à droite, 10 MPa.	52
Figure 22. Evolution de la composition d'un mélange Ar/H ₂ en 3 : 1 en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du ratio T_e/T_g (0,1 MPa) : à gauche, $T_e/T_g = 1$; à droite, $T_e/T_g = 3$.	52
Figure 23. Evolution de la composition d'un mélange H ₂ /CO=2 en fonction de la pression avec la correction de Viriel. Les symboles représentent la composition corrigée avec les coefficients de Viriel. Les lignes continues indiquent la composition obtenue sans correction de Viriel.	53

Figure 24. Evolution de la composition d'un mélange $2H_2+1CO$ (à gauche) et $1H_2+2CO$ (à droite) en fonction de la pression. Comparaison entre les résultats obtenus avec le logiciel T&TWinner et ceux d'Anderson [89]. Les lignes continues représentent les valeurs obtenues par le logiciel T&TWinner, et les symboles représentent les valeurs publiées par Anderson (Température constante de 773 K).	54
Figure 25. Evolution de la composition dans un mélange $2H_2+CO$ en fonction de la pression pour différentes températures. A gauche, 535 K ; et à droite, 623 K.	55
Figure 26. Evolution du taux de conversion d'un mélange $H_2/CO = 2$ en fonction de la pression et pour différentes valeurs de températures.	56
Figure 27. Evolution de la composition en fonction de la pression à 535 K.	57
Figure 28. Evolution de la composition en fonction de la pression à 623 K.	57
Figure 29. Evolution de la composition en fonction de la pression à 773 K.	57
Figure 30. Evolution de la composition d'un mélange $9Ar + H_2 + 2CO$ en fonction de la température pour différentes valeurs de pression : 0,1MPa (à gauche) et 10MPa (à droite).	59
Figure 31. Evolution de la composition d'un mélange $9Ar + 2H_2 + CO$ en fonction de la température pour différentes valeurs de pression : 0,1MPa (à gauche) et 10MPa (à droite).	59
Figure 32. Evolution de la composition d'un mélange $3Ar + 2H_2 + CO$ en fonction de la température pour différentes valeurs de pression : 0,1MPa (à gauche) et 10MPa (à droite).	59
Figure 33. Evolution de la masse volumique de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différents rapports T_e/T_i (0,1 MPa).	60
Figure 34. Evolution de la masse volumique de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.	60
Figure 35. Evolution de l'enthalpie de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs des écarts par rapport à l'équilibre.	62
Figure 36. Evolution de l'enthalpie de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.	62
Figure 37. Evolution de la chaleur spécifique dans l'argon pur en fonction de la température électronique pour différents rapports T_e/T_i	63
Figure 38. Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température électronique dans l'hydrogène pur pour différents rapports T_e/T_i (0,1 MPa).	63
Figure 39. Evolution de la chaleur spécifique de l'argon pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.	64
Figure 40. Evolution de la chaleur spécifique de l'hydrogène pur en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.	65
Figure 41. Evolution de la conductivité électrique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.	73
Figure 42. Evolution de la conductivité thermique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.	73
Figure 43. Evolution de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans l'argon pur (à gauche) et dans l'hydrogène pur (à droite) pour différentes valeurs de pression.	74
Figure 44. Evolution de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans l'argon pur pour différentes valeurs du rapport T_e/T_i	74
Figure 45. Evolution de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans l'argon pur pour différentes valeurs de pression.	75

Figure 46. Evolution de la chaleur spécifique d'une décharge dans un mélange Ar/H/C/O/e en fonction de la température électronique pour à trois valeurs de pression et deux ratios stœchiométriques H/CO de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite).	77
Figure 47. Evolution de la conductivité électrique d'une décharge dans un mélange Ar/H/C/O/e en fonction de la température électronique pour trois valeurs de pression et deux ratios stœchiométriques H/CO de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite).	77
Figure 48. Evolution de la viscosité en fonction de la température électronique d'une décharge dans un mélange Ar/H/C/O/e pour trois valeurs de pression et deux ratios stœchiométriques H/CO de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite).	78
Figure 49. Evolution de la conductivité thermique d'une décharge dans un mélange Ar/H/C/O/e en fonction de la température électronique pour trois valeurs de pression et deux ratios stœchiométriques H/CO de 0,5 (à gauche) et 2 (à droite).	78
Figure 50. Représentation schématique d'une décharge électrique de type arc et de la variation axiale de la tension associée à cette décharge [112].	88
Figure 51. Représentation schématique de la zone cathodique.	89
Figure 52. Variation de longueurs caractéristiques de la zone d'ionisation (λ_i), de la zone de charge d'espace (d) et de la zone de relaxation des électrons (λ) en fonction de la pression pour $T=10000$ K et $T=4000$ K.	92
Figure 53. Représentation schématique de la zone anodique.	93
Figure 54. Représentation des flux de courant et d'énergie sur la cathode.	99
Figure 55. A gauche : évolution de la densité des électrons dans le plasma à l'interface gaine-pré-gaine en fonction de la température électronique (0,1 MPa, $T_w=3000$ K, $T/T_w=1$, $\gamma=0,1$). A droite : variation du rapport entre les densités $\log\left(\frac{n_{es}}{n_{ex}}\right)$ en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression.	101
Figure 56. Evolution du flux de densité de courant en fonction de la température électronique. Calcul réalisé à 0,1 MPa, $T_w=3000$ K, $T/T_w=1$, $\gamma=0,1$).	101
Figure 57. A gauche : évolution de la chute de tension dans la gaine et la pré-gaine en fonction de la pression, pour une température électronique constante de 10000 K et pour une température de surface cathodique de 4000 K. A droite : variation du champ électrique en fonction de la pression dans les mêmes conditions.	102
Figure 58. Evolution de la chute de tension dans la gaine (à droite) et de la chute de tension dans la pré-gaine (à gauche) en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression ($\gamma=0,1$, $T=3000$ K).	103
Figure 59. Evolution du flux de courant total en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de pression ($T=10000$ K, $T_w=3000$ K, Argon, $\gamma=0,1$).	103
Figure 60. Evolution de la chute de tension totale en fonction de la pression pour différentes valeurs de température de surface cathodique ($T_w=T=10000$ K, $\gamma=0,1$).	104
Figure 61. Evolution de la chute de tension dans la zone cathodique en fonction de la température de surface cathodique pour différentes valeurs de pression.	104
Figure 62. Evolution du champ électrique (à gauche) et de la densité de courant (à droite) en fonction de la température de surface cathodique pour différentes valeurs de pression.	105

Figure 63. Evolution de la chute de tension totale dans la zone cathodique en fonction de la température électronique pour différents rapports T_e/T_c . Calcul réalisé à pression constante ($P=0,1$ MPa) et pour une température de surface cathodique $T_c=3000$ K.....	106
Figure 64. Evolution du champ électrique (à gauche) et du flux de courant total vers la cathode (à droite) en fonction de la température électronique pour différents rapports T_e/T_c . Calcul réalisé à $0,1$ MPa et $T_w = 3000$ K.....	106
Figure 65. Evolution de la densité de courant totale en fonction de la température électronique pour différentes valeurs de température de surface cathodique ($0,1$ MPa). En haut, tungstène pur ; en bas, tungstène thorié.....	108
Figure 66. Evolution de la chute de tension totale en fonction de la température électronique pour différents valeurs de température de surface cathodique ($0,1$ MPa). En haut, tungstène pur ; en bas, tungstène thorié.....	109
Figure 67. Variation de l'épaisseur de la zone anodique en fonction de la température électronique pour différentes pressions.....	112
Figure 68. Evolution de la chute de tension anodique en fonction de la température électronique et de la pression ($T_e/T_c=1$, $T_c=2000$ K).	113
Figure 69. Evolution de la densité de courant total vers l'anode en fonction de la température électronique et de la pression ($T_e/T_c=1$, $T_c=2000$ K).	113
Figure 70. Evolution de la chute de tension anodique en fonction de la température électronique (à gauche : $0,1$ MPa ; à droite : 10 MPa ; $T_c=2000$ K).....	114
Figure 71. Evolution de la densité de courant totale en fonction de la température électronique (à gauche : $0,1$ MPa ; à droite : 10 MPa ; $T_c=2000$ K).....	114
Figure 72. Domaine de calcul avec l'approche 2D axisymétrique.	122
Figure 73. Evolution du champ électrique en fonction de l'intensité de courant dans la colonne positive de l'arc pour différentes valeurs de pression et dans une décharge d'argon.	123
Figure 74. Distribution des températures dans une décharge d'argon en fonction de l'axe radial de la colonne positive pour différentes valeurs de pression, $0,1$ et 10 MPa et pour un courant constant de $0,2$ A.....	125
Figure 75. Distribution du rapport T_e/T_h dans une décharge d'argon en fonction de l'axe radial de la colonne positive pour différents de pression $0,1$ MPa et pour un courant constant de $0,2$ A.....	125
Figure 76. Distribution de la conductivité électrique dans une décharge d'argon en fonction du rayon de la colonne positive d'arc, pour différents valeurs pression $0,1$ MPa et 10 MPa et pour un courant constant de $0,2$ A.	126
Figure 77. A gauche, schéma du principe d'une décharge d'arc vertical sous l'influence de la force électromagnétique. A droite, image d'une cathode en tungstène utilisée au laboratoire avec le point d'accrochage de l'arc (spot).	138
Figure 78. Domaine de calcul.	141
Figure 79. Distribution de la température dans la zone d'arc pour les deux géométries employées. Conditions : 10 MPa, $0,3$ A, $0,5$ mm d'écartement inter-électrode, argon.	143
Figure 80. Puissance de l'arc en fonction du paramètre C pour les deux géométries étudiées. Graphique solution du principe de minimisation de Steenbeck. Conditions : $0,5$ mm ; 10 MPa ; argon, $R_c = 0,25$ mm.	144
Figure 81. Champ de vitesse. A gauche, géométrie de l'électrode supérieure plane tandis qu'à droite, conique. Conditions : 10 MPa ; $0,3$ A ; $0,5$ mm ; argon.	145

Figure 82. Distribution de lignes de courant dans la chambre réactionnelle. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; 0,5 mm ; argon.....	145
Figure 83. Distribution de la température dans la zone d'arc pour deux écartements inter-électrodes : 0,5 et 1,5 mm. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; argon.	146
Figure 84. Champ de vitesse dans la zone d'arc pour deux écartements inter-électrodes, 0,5 et 1,5 mm. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; argon.	147
Figure 85. Lignes de courant dans la chambre réactionnelle pour deux écartements inter-électrodes : 0,5 mm et 1,5 mm. Conditions : 10 MPa ; 0,3 A ; argon.....	147
Figure 86. Distribution des températures pour deux pressions : 0,1 et 10 MPa. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm.	149
Figure 87. Champ de vitesse pour deux pressions : 0,1 et 10 MPa. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm ; argon...	149
Figure 88. Lignes de courant dans la chambre réactionnelle pour deux pressions : 0,1 et 10 MPa. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm ; argon.....	150
Figure 89. Distributions de températures dans la zone d'arc dans l'argon pour deux intensités de courant : 0,3 et 1,5 A. Conditions : 10 MPa ; 0,5 mm.	151
Figure 90. Champ de vitesse d'une décharge dans l'argon pour deux intensités de courant : 0,3 et 1,5 A. Conditions : 10 MPa ; 0,5 mm.....	151
Figure 91. Champ de vitesse et des températures d'une décharge dans l'argon pour une pression de 10 MPa. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm ; $T_e = 3000$ K.....	152
Figure 92. Conductivité électrique d'une décharge dans l'argon pour une pression de 10 MPa en fonction du rayon de l'arc. Conditions : 0,3 A ; 0,5 mm ; $T_e = 3000$ K.....	153
Figure 93. Schéma fonctionnel du banc expérimental.	161
Figure 94. Caractéristique tension – courant d'une décharge de type arc. Le domaine d'étude est signalé en rouge, il correspond au domaine des décharges à haute-tension et faible courant [144].	162
Figure 95. Variation de la stabilité des régimes de décharge en fonction du courant [144].	162
Figure 96. A gauche, schéma de principe du premier prototype ; A droite, une photo du réacteur.	165
Figure 97. A gauche, schéma de principe du deuxième prototype ; A droite, une photo du réacteur.	166
Figure 98. Analyse chimique qualitative et quantitative d'un gaz échantillon par chromatographie en phase gazeuse.	168
Figure 99. Evolution temporelle de la tension aux bornes de la décharge à 3 MPa (gauche) et 12 MPa (droite) (Ar pur, 100 mA, 1,5 mm).	173
Figure 100. Evolution temporelle de la tension aux bornes de la décharge à 3 MPa (gauche) et 10 MPa (droite) (Azote pur, 100 mA, 1 mm).	173
Figure 101. Fluctuations de la tension moyenne en fonction du courant moyen pour différentes valeurs de pression dans le réacteur. (à gauche) Ar pur, 1,5 mm ; (à droite) Ar pur, 0,5 mm.	174
Figure 102. Fluctuation de la tension moyenne en fonction du courant moyen pour différents valeurs de pression dans le réacteur. (A gauche) N ₂ , 1 mm; (à droite) N ₂ pur, 0,5 mm.	174
Figure 103. Caractéristique courant-tension d'une décharge dans l'argon pur. (a) 1,5 mm; (b) 1 mm; (c) 0,5 mm. Les lignes continues correspondent à l'ajustement de l'expression d'Ayrton généralisé.....	177
Figure 104. Caractéristique courant-tension d'une décharge dans l'azote pur. (a) 1 mm; (b) 0,5 mm. Les lignes continues correspondent à l'ajustement de l'expression d'Ayrton généralisée.....	178
Figure 105. Variation de la puissance électrique en fonction de l'intensité de courant pour différentes valeurs de pression du gaz (Ar pur, 1,5 mm).	180

Figure 106. Variation de la puissance électrique en fonction de l'intensité de courant pour différentes valeurs de pression du gaz (azote pur, 1 mm).	180
Figure 107. Caractéristique courant-tension d'une décharge dans un mélange Ar/N ₂ en fonction du ratio stœchiométrique pour une pression de 10 MPa. A gauche, 1 mm; A droite 0,5 mm.	182
Figure 108. Variation de la tension d'une décharge dans un mélange N ₂ / Ar en fonction du ratio stœchiométrique pour une pression de 10 MPa. A gauche, 1 mm; A droite 0,5 mm.	182
Figure 109. Caractéristique courant-tension d'une décharge dans un mélange Ar/H ₂ (10 MPa, 0,5 mm) en fonction du ratio stœchiométrique.	183
Figure 110. Variation de la tension aux bornes de la décharge en fonction de la pression sous l'influence du ratio stœchiométrique H ₂ /Ar (0,5 mm, 300 mA).	183
Figure 111. Evolution temporelle de la tension aux bornes de la décharge pour un ratio H ₂ / Ar de 1,4 pour deux valeurs de pression (0,5 mm , 250 mA).	184
Figure 112. Variation de la tension de la décharge en fonction du ratio stœchiométrique H ₂ /Ar (0,5 mm, 300 mA, 10 MPa).	184
Figure 113. Evolution de la tension et de la température du gaz en fonction de la pression dans un mélange H/CO = 1. (Alimentation électrique : Hacheur-Dévolteur, écartement inter-électrode : 1 mm, courant : 100 mA)	186
Figure 114. Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) entre les bornes de la décharge pour une pression de 1 MPa dans un mélange H ₂ /CO = 1. (Alimentation électrique : Hacheur-Dévolteur, écartement inter-électrode : 1,5 mm, courant : 200 mA)	186
Figure 115. Analyse CPG. Mélange initial H/CO = 1, 0,3 MPa, 150 mA, 1,5 mm.	188
Figure 116. Analyse CPG. Mélange initial H/CO = 1, 1 MPa, 150 mA, 1,5 mm.	188
Figure 117. Analyse CPG. Mélange initial H/CO = 1, 3 MPa, 150 mA, 1,5 mm.	188
Figure 118. Evolution des hydrocarbures en fonction de la pression. Mélange initial H/CO = 1, 3 MPa, 150 mA, 1,5 mm.	189

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE DÉCHARGES ÉLECTRIQUES À HAUTE PRESSION ET FAIBLE COURANT EN MILIEU NON-RÉACTIF ET RÉACTIF APPLIQUÉ A LA SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES

Résumé

Dans le domaine des plasmas non-thermiques, le terme « haute pression » fait le plus souvent référence à des pressions comprises entre 0,01 MPa et 0,1 MPa. Pour des pressions supérieures à 1 MPa, le comportement des décharges électriques à faible courant continu reste un sujet très peu abordé. L'étude et la maîtrise de ce type de décharge peut cependant ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie réactionnelle et notamment dans le domaine de la conversion des hydrocarbures.

L'objectif de cette thèse vise à apporter une contribution à l'étude de décharges électriques de type « pointe-pointe » à très haute pression et faible courant à travers une analyse paramétrique (pression, écartement inter électrode, géométrie des électrodes, courant électrique, nature du gaz plasmagène) à partir d'une approche théorique et expérimentale.

L'étude théorique aborde trois aspects complémentaires. La première porte sur la modélisation magnétohydrodynamique à l'intérieur de la chambre réactionnelle en conditions non réactives. Pour ce faire, nous avons considéré que le plasma est à l'équilibre thermodynamique local et que l'arc est un canal conducteur dont le rayon suit une loi parabolique en fonction de la distance à la cathode. Le modèle tient en compte la force de pesanteur. Les paramètres de la fonction parabolique sont calculés à partir de la minimisation des pertes d'énergie de la décharge (ou principe du minimum de Steenbeck). La deuxième étude théorique porte sur la modélisation des phénomènes physiques au voisinage des électrodes, à savoir : zones cathodique et anodique. L'objectif du modèle est d'une part de comprendre l'influence des paramètres (P , T_e , T_h , T_w) sur les chutes de potentiel au voisinage des électrodes, et d'autre part d'expliquer, de façon théorique, les résultats expérimentaux qui sont obtenus au laboratoire. Enfin, la dernière contribution à l'étude théorique vise l'évaluation du caractère non-thermique de la décharge à l'intérieur de la colonne positive de l'arc. Nous avons utilisé une approche d'Elenbaas-Heller pour un plasma à deux températures couplée à la Loi d'Ohm. Pour l'ensemble des modèles, la composition et les propriétés du plasma sont calculées à partir d'un modèle, basé sur la méthode cinétique, spécialement développé pour un plasma à deux températures et à haute pression (éloignement de l'état de gaz parfait).

Sur un plan expérimental, la décharge d'arc est étudiée à partir d'un dispositif de laboratoire spécifiquement développé pour cette application d'abord dans les conditions non réactives (Ar , N_2 , H_2). Cette étude vise notamment l'obtention des courbes caractéristiques courant-tension. L'ajustement d'une formule modifiée de type Ayrton est considéré pour prendre en compte l'effet de la pression. L'étude de la décharge en conditions réactives est ensuite abordée dans un mélange $CO-H_2$. Ces résultats exploratoires démontrent la faisabilité de synthèse d'hydrocarbures à haute pression. Ils confirment que la pression tend à favoriser la sélectivité des espèces hydrocarbonées lourdes. Ce comportement corrobore l'étude théorique développée en parallèle.

Mots clés : Haute pression, faible courant, décharge d'arc, plasma hors équilibre, synthèse d'hydrocarbures.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF A HIGH PRESSURE ELECTRIC DISCHARGE UNDER NON-REACTIVE AND REACTIVE CONDITIONS APPLIED TO HYDROCARBON SYNTHESIS

Abstract

In the field of non-thermal plasmas, the term "High-Pressure" generally refers to pressures ranging between 0.01 MPa and 0.1 MPa. For pressures higher than 1 MPa, the behaviour of electrical discharges at low current remains a subject hardly explored. The study and the control of this kind of discharge can, however, open new prospects in the field of reacting chemistry and in particular in the field of hydrocarbons synthesis.

This work aims to study a "tip-tip" electrical discharge under very high-pressure and low-current conditions through a parametric analysis (pressure, electrode gap and geometry, current, reactive and non-reactive gas) thanks to both theoretical and experimental investigation.

The theoretical study concerns three complementary aspects. The first deals with the "magneto-hydrodynamic" modelling inside the reacting chamber under non-reactive conditions. The plasma is supposed to be on local thermodynamic equilibrium and the arc is assumed to be a conducting channel whose radius follows a parabolic function of the distance from the cathode. The model takes into account the gravity force. The parameters of the parabolic function are derived from the minimization of the energy losses of discharge (or energy minimum principle of Steenbeck). The second theoretical study concerns the modelling of the physical phenomena in the near-electrode regions. The objective of the model is to analyse the influence of the parameters (P , T_e , T_h , T_w) on the anode and cathode voltage drops. Finally, the last contribution aims at the evaluation of the non-thermal characteristic of discharge inside the positive arc column. An Elenbaas-Heller approach has been used for a two temperature-plasma coupled with the Ohm's Law. For our numerical models, the composition and properties of plasma have been calculated from a kinetic model specially developed for high pressure and two temperatures plasma.

The experimental study is based on the development of an experimental set up specifically elaborated for this work. The study is performed, first, under non-reactive conditions (Ar , N_2 , H_2) in order to determine the current-voltage characteristics of the discharge. The adjustment of an Ayrton model modified for high-pressure conditions is considered. The study is then extended toward reactive conditions ($CO-H_2$). These exploratory results demonstrate the feasibility of hydrocarbon synthesis under very high-pressure conditions. They confirm that the pressure tends to support the selectivity towards the heavy hydrocarbon species. This behaviour validates the theoretical study developed in parallel.

Key words: High-pressure, low-current, arc discharge, non-thermal plasma, hydrocarbons synthesis.

Laboratoire d'accueil :	Centre Energétique et Procédés (CEP) Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris Rue Claude Daunesse - B.P. 207 - F-06904 Sophia Antipolis Cedex
Thèse présentée par :	IZQUIERDO CASTILLO Eduardo le : 11 décembre 2008
Ecole Doctorale :	N° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »
Discipline :	« Génie des Procédés » - ENSMP
